

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE BELLAS ARTES



TESIS DOCTORAL

**Conservación de esculturas de hormigón: efecto de consolidantes en
pastas y morteros de cemento**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

Alma María Barberena Fernández

DIRECTORES

**Margarita San Andrés Moya
María Teresa Blanco Varela
Paula María Carmona Quiroga**

Madrid, 2016

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE BELLAS ARTES



**CONSERVACIÓN DE ESCULTURAS DE HORMIGÓN:
EFECTO DE CONSOLIDANTES EN PASTAS Y
MORTEROS DE CEMENTO**

TESIS DOCTORAL

ALMA MARÍA BARBERENA FERNÁNDEZ

Bajo la dirección de las doctoras

Margarita San Andrés Moya

María Teresa Blanco Varela

Paula María Carmona Quiroga

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE BELLAS ARTES



**CONSERVACIÓN DE ESCULTURAS DE HORMIGÓN:
EFECTO DE CONSOLIDANTES EN PASTAS Y
MORTEROS DE CEMENTO**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

ALMA MARÍA BARBERENA FERNÁNDEZ

Bajo la dirección de las doctoras

Margarita San Andrés Moya

María Teresa Blanco Varela

Paula María Carmona Quiroga

Madrid, 2015

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a todas aquellas personas e instituciones que me han apoyado y facilitado el desarrollo de esta tesis doctoral:

Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC):

Quiero hacer especial mención a la Dra. M^a Teresa Blanco Varela, codirectora de esta Tesis, por su confianza, apoyo y dirección para encaminar este proyecto, así como para dar respuesta a aspectos complejos que surgieron.

De manera particular a la Dra. Paula María Carmona Quiroga, codirectora de esta Tesis, por su contribución durante el desarrollo de la parte experimental, así como seguimiento y recomendaciones que facilitaron el progreso de este trabajo.

Mencionar del mismo modo, la colaboración de todo el personal técnico y especialistas del Instituto de C.C. Eduardo Torroja y de otros centros del CSIC que participaron, bien con su implicación en los distintos ensayos o con su aliento.

Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Bellas Artes de Madrid:

Mi agradecimiento a la Dra. Margarita San Andrés Moya, codirectora de esta Tesis, por su apoyo y confianza cuando le planteé este proyecto, así como por su colaboración y directrices para su desarrollo.

Por último, a todos los que me apoyaron o se preocuparon por la evolución de este proyecto en diversos momentos, entre ellos mi familia y amigos, en especial a Carlos y Aitana Suárez, gracias por estar ahí.

ÍNDICE GENERAL

ABSTRACT	6
RESUMEN	10
INTRODUCCIÓN	15
OBJETIVOS	16
METODOLOGÍA	18

Capítulo 1. MORTEROS DE CEMENTO. DESCRIPCIÓN MATERIAL, TÉCNICA Y PROPIEDADES

HISTORIA DE SU USO EN ESCULTURA	21
1.1. EL PATRIMONIO ESCULTÓRICO EN CEMENTO	24
1.1.1. HISTORIA DE LA ESCULTURA DE CEMENTO	24
1.1.2. TÉCNICAS DE LA ESCULTURA EN MATERIALES DE BASE CEMENTO	41
1.2. CRITERIOS DE CONSERVACIÓN-RESTAURACIÓN DE ESCULTURAS DE MORTERO U HORMIGÓN DE CEMENTO PÓRTLAND	55
1.3. EL CEMENTO PÓRTLAND	62
1.3.1. DEFINICIÓN	62
1.3.2. OBTENCIÓN Y MINERALOGÍA DEL CEMENTO PÓRTLAND	62
1.3.3. HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PÓRTLAND	65
1.3.4. TIPOS DE CEMENTO PÓRTLAND	67
1.3.5. MORTEROS Y HORMIGONES DE CEMENTO PÓRTLAND	69
1.4. PROCESOS DE DETERIORO EN MORTERO U HORMIGÓN DE CEMENTO PÓRTLAND	73
1.4.1. CAUSAS QUÍMICAS DE DETERIORO	76
1.4.1.1. DISOLUCIÓN Y LIXIVIADO DE LOS COMPONENTES DE LA PASTA DE CEMENTO ENDURECIDA	76
1.4.1.2. REACCIONES DE INTERCAMBIO ENTRE EL AGENTE AGRESIVO Y LA PASTA DE CEMENTO. CARBONATACIÓN	77
1.4.1.2.1. FORMACIÓN DE SALES DE CALCIO SOLUBLES	78
1.4.1.2.2. FORMACIÓN DE SALES DE CALCIO INSOLUBLES	79
1.4.1.3. REACCIONES CON FORMACIÓN DE PRODUCTOS EXPANSIVOS	81
1.4.1.3.1. ATAQUE POR SULFATOS	81
1.4.1.3.2. REACCIÓN ÁRIDO-ÁLCALIS	85
1.4.1.3.3. HIDRATACIÓN RETARDADA DE CaO LIBRE Y MgO	87
1.4.1.3.4. CORROSIÓN DEL ACERO EN HORMIGÓN ARMADO	88
1.4.2. DETERIORO POR FACTORES FÍSICOS	89

1.4.2.1.	ATAQUE SUPERFICIAL, EROSIÓN Y ABRASIÓN	90
1.4.2.2.	TENSIONES. FISURACIÓN	90
1.4.2.2.1.	EXPANSIONES Y CONTRACCIONES	90
1.4.2.2.2.	HIELO-DESHIELO	91
1.4.2.2.3.	FUEGO	91
1.4.2.2.4.	CRISTALIZACIÓN DE SALES	91
1.4.2.2.5.	CARGAS	92
Capítulo 2.	CONSOLIDACIÓN DE MORTEROS EN PATRIMONIO	95
2.1.	REQUERIMIENTOS DE LOS CONSOLIDANTES EN RESTAURACIÓN	96
2.2.	ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS Y ESTADO DE LA CUESTIÓN	101
2.3.	MEDIDAS DE EVALUACIÓN DE LOS CONSOLIDANTES	104
2.3.1.	DESCRIPCIÓN	104
2.3.2.	PROPIEDADES HÍDRICAS	105
2.3.2.1.	DESCRIPCIÓN	105
2.3.2.2.	CONDUCTIVIDAD DEL VAPOR DE AGUA	106
2.3.2.3.	ABSORCIÓN DE AGUA	107
2.3.3.	PROPIEDADES FÍSICAS	109
2.3.3.1.	POROSIDAD	109
2.3.3.2.	COLOR Y BRILLO	112
2.3.4.	PROPIEDADES MECÁNICAS	113
2.3.4.1.	RESISTENCIAS MECÁNICAS	114
2.3.4.2.	MÓDULO DE ELASTICIDAD	115
2.3.5.	COMPOSICIONALES POR MEDIO DE ESPECTROSCOPÍAS	116
2.3.5.1.	ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA (ATR-IR)	116
2.3.5.2.	ESPECTROSCOPÍA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (^{29}Si NMR)	117
2.4.	TIPOS DE COMPUESTOS CONSOLIDANTES	118
2.4.1.	CLASIFICACIÓN	118
2.4.1.1.	CONSOLIDANTES INORGÁNICOS	119
2.4.1.2.	CONSOLIDANTES ORGÁNICOS	121
2.4.1.3.	CONSOLIDANTES ORGANOSILÍCICOS	124
2.4.2.	NANOTECNOLOGÍA	128
2.4.3.	MÉTODOS DE APLICACIÓN DEL PRODUCTO	129
Capítulo 3.	MATERIALES Y MÉTODOS	135
3.1.	MATERIALES	136
3.1.1.	DISEÑO DEL MORTERO PARA LA FABRICACIÓN DE LAS PROBETAS	136

3.1.2. PRODUCTOS SELECCIONADOS PARA LOS ENSAYOS	138
3.1.2.1. METODOLOGÍA DE APLICACIÓN	139
3.1.2.2. CONDICIONES AMBIENTALES DURANTE LA APLICACIÓN Y EL CURADO DE LOS TRATAMIENTOS	142
3.2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y MÉTODOS DE ENSAYO	144
3.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CONSOLIDANTES. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	144
3.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MORTEROS. PROPIEDADES FÍSICAS E HÍDRICAS	146
3.2.2.1. ENSAYOS HÍDRICOS	146
3.2.2.1.1. PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA	147
3.2.2.1.2. ABSORCIÓN DE AGUA A BAJA PRESIÓN	148
3.2.2.2. ENSAYOS FÍSICOS	150
3.2.2.2.1. POROSIMETRÍA DE MERCURIO	150
3.2.2.2.2. COORDENADAS COLORIMÉTRICAS Y BRILLO	152
3.2.2.2.3. RESISTENCIAS MECÁNICAS A FLEXOTRACCIÓN Y COMPRESIÓN	153
3.2.2.2.4. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIAS ACÚSTICAS (RAS)	154
3.2.3. DETERMINACIÓN DE LA PROFUNDIDAD DE PENETRACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA: SEM-EDX	156
3.2.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PASTAS. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN QUÍMICA SUSTRATO - TRATAMIENTOS	157
3.2.4.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	157
3.2.4.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (^{29}Si NMR Y $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ CP/MAS NMR)	158
Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	161
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CONSOLIDANTES LÍQUIDOS Y RETICULADOS SOBRE VIDRIO DE RELOJ POR ESPECTROSCOPIA DE IR (ATR-FTIR)	162
4.2. INTERACCIÓN FÍSICA MORTERO DE CEMENTO – CONSOLIDANTES	182
4.2.1. PROPIEDADES HÍDRICAS	182
4.2.1.1. PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA	182
4.2.1.2. ABSORCIÓN DE AGUA A BAJA PRESIÓN	185
4.2.2. PROPIEDADES FÍSICAS	188
4.2.2.1. POROSIMETRÍA DE MERCURIO	188
4.2.2.2. COORDENADAS COLORIMÉTRICAS Y BRILLO	188
4.2.2.3. RESISTENCIAS MECÁNICAS A COMPRESIÓN Y FLEXOTRACCIÓN	196
4.2.2.4. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIAS ACÚSTICAS (RAS)	199
4.2.3. COMPARATIVA ENTRE LAS PROPIEDADES HÍDRICAS Y FÍSICAS	200
4.2.4. PROFUNDIDAD DE PENETRACIÓN (SEM-EDX)	204

4.3. INTERACCIÓN QUÍMICA PASTA DE CEMENTO-TRATAMIENTOS	207
4.3.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) Y RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (^{29}Si NMR Y $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ CP MAS NMR)	209
Capítulo 5. CONCLUSIONES	243
ALCANCES Y LIMITACIONES	253
BIBLIOGRAFÍA	254
FUENTES DE IMÁGENES	287
GLOSARIO	290

ABSTRACT

CONSERVATION OF CONCRETE SCULPTURES: CONSOLIDATION EFFECT ON CEMENT PASTES AND MORTARS.

The first historical traces of a concrete construction date from around 5600 years BC (the archaeological site of Lepenski Vir (Serbia)), being used cement concrete intermittently until the twentieth century. In 1824, the manufacturing process of artificial Portland cement is patented, but it is not considered a "noble" material for sculpture until the early twentieth century, beginning its journey from the hand of architecture and within the avant-garde, when international artists experiment with the material and generate new technique and artistic solutions thanks to its versatility and adaptability to multiple spaces.

An important part of the contemporary sculptural heritage is made of mortar or concrete of Portland cement. Despite its supposed durability, some of these cultural goods begin to show damage, either by intrinsic factors related to its execution, or by extrinsic ones concerning its location and maintenance.

One of the most common problems of these artworks is linked to the presence of a steel armor associated to an excessive porosity of the mortar that favors the surface carbonation (with a decrease in pH) and access of chloride ions to this metal structure, enhancing its corrosion process that can lead to the disintegration of the artwork. Nevertheless, the proposal and validation of products with a consolidation effect for their conservation, adapted to international recommendations have been little discussed in the scientific literature, which has mainly focused on the conservation of natural stone materials.

The general objective of this work is to design a methodology to select the most suitable consolidant for the treatment of a cement mortar or concrete sculpture.

The methodology consisted in:

a) Study of the evolution of consolidants and their mixtures after curing in controlled environments. For this aim, a number of commercial consolidants, generally used for strengthening natural stone, and their mixtures in various ratios were characterized by spectroscopic techniques. The products were analyzed in fresh and crosslinked at controlled temperatures and relative humidities into watch glasses. Selected treatments were: tetra-ethyl-ortho-silicate (ESTEL 1000®); calcium hydroxide nanoparticles (nanolime; NANORESTORE ®), silicon dioxide nanoparticles (nanosilica; MEYCO 685® (1) and NANOESTEL® (2)) and their blends.

b) Determination of the efficiency of the products as strengtheners of Portland cement mortars. For this, the physical-mechanical and hydric behavior of mortars, as well as their brightness and color were evaluated before and after the treatments over prisms with a cement CEM I 42.5N/SR, a water/cement 1:2 and a cement/sand 1:5 ratios; fine free ($\varnothing < 1$ mm) standardized sand to favor its porosity. After 28 days of curing in humidity chamber ($> 95\%$ RH) at $21(\pm 2)^{\circ}\text{C}$, the products were applied by impregnation in a face of the mortars specimens until apparent rejection during one minute. After curing of at least 3 weeks at $21(\pm 2)^{\circ}\text{C}$ and $45(\pm 5)\%$ RH their properties were determined; hydric (porosity, water vapor permeability and water absorption at low pressure), aesthetic (color and gloss), mechanical (compressive and flexural strength, elastic modulus), as well as the penetration depth of the treatments.

c) To identify the chemical interactions produced between the treatments and the mortar (paste) cured at different relative humidities. There were elaborated prismatic specimens without the sand and, after curing, they were crushed and impregnated by the treatments (as control, the consolidants and its mixtures were also applied directly on watch glasses). Later, the samples were cured in dry ($45(\pm 5)\%$) and humid ($90(\pm 5)\%$) atmospheres at $21(\pm 2)^{\circ}\text{C}$. The samples were characterized by FTIR and $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ CP/MAS NMR.

The results indicate that the treatments in which the ethyl silicate is present produce a greater reduction of the hydric properties analyzed and an increase in the mechanical strength, aspect that can be in relation to a major penetration of this product. On the other hand, with the treatment with silica nanoparticles and its combinations with nanolime, these properties least changed. In relation to the aesthetic properties, neither the treatments produce significant color changes ($\Delta E^* > 5$, above the perception threshold), with the exception of the mixture of silica nanoparticles with ethyl silicate (1:9), nor brightness changes, except nanosilica(1) applied individually or in high concentration mixtures.

The analysis with FTIR and $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ CP/MAS NMR reveal that when the lime nanoparticles of the treatment or the portlandite from the paste are combined with silica nanoparticles or ethyl silicate, in general, C-S-H gels are formed during curing, faster and with major intensity in humid environments. If the ethyl silicate is combined with the C-S-H gel of the paste a gel with a longer chain is formed. In dry conditions more quantity of silica and unreacted portlandite are recorded, and also reactions between treatments and with the paste of less intensity than in the pastes cured in a moist environment.

The treatments that record these pozzolanic reactions more clearly between them or with the paste are those that provoke a greatest increase in the resistances and a biggest reduction of the average pore diameter of the mortars.

Of the studied treatments, the ethyl silicate alone or combined with different proportions of calcium hydroxide nanoparticles are those that show a top affinity with the cement mortar: they do not significantly modify its brightness or color, they improve its mechanical resistances and its hydrophobicity, reduce the average pore diameter, form gels C-S-H between them and with the portlandite of the paste, though they reduce the vapor permeability in a notable way, opening the possibility of its applying for the consolidation of heritage works in Portland cement mortars.

In any case, each artwork and particular damage require preliminary studies to choose the most suitable consolidant, so that the conclusions obtained from this study will not be applicable to works with mortars with different dosage or composition. Nevertheless, the working methodology can serve as a reference to develop later experiences of selection and validation of consolidants for cement mortars or concrete artworks.

RESUMEN

CONSERVACIÓN DE ESCULTURAS DE HORMIGÓN: EFECTO DE CONSOLIDANTES EN PASTAS Y MORTEROS DE CEMENTO.

Los primeros vestigios históricos de una construcción en hormigón datan de alrededor de los años 5600 a.C. (yacimiento arqueológico de Lepenski Vir (Serbia)), empleándose hormigones de cemento intermitentemente hasta el siglo XX. En 1824 se patenta el proceso de fabricación del cemento artificial Pórtland, aunque no se considera un material “noble” para la escultura hasta principios del siglo XX, emprendiendo su recorrido de la mano de la arquitectura y dentro de las vanguardias artísticas, donde artistas internacionales experimentan con el material generando nuevas soluciones técnicas y plásticas gracias a su versatilidad y adaptabilidad espacial.

Una parte importante del patrimonio escultórico contemporáneo está realizado en mortero u hormigón de cemento Pórtland. A pesar de su supuesta durabilidad, algunos bienes culturales empiezan a mostrar desperfectos, bien por factores intrínsecos vinculados con su ejecución, o bien de carácter extrínseco relativos a su ubicación y mantenimiento.

Una de las problemáticas más comunes de estas obras está ligada a la presencia de una armadura de acero que asociada a una excesiva porosidad del mortero favorece la carbonatación de la superficie (con descenso del pH) y el acceso de iones cloruro a esta estructura metálica, potenciando la corrosión del metal y pudiendo derivar en la total desintegración de la obra. Sin embargo, la propuesta y validación de productos con acción consolidante para su intervención, adecuándolos a las recomendaciones internacionales, han sido poco tratadas en la literatura científica, centrada principalmente en la conservación de materiales pétreos naturales.

El objetivo general de este trabajo es diseñar una metodología para seleccionar el consolidante más idóneo para el tratamiento de esculturas de mortero de cemento u hormigón.

La metodología consistió en:

a) Estudio de la evolución de los consolidantes y sus mezclas tras curado en ambientes controlados. Para ello, se caracterizaron a través de técnicas espectroscópicas una serie de consolidantes comerciales, generalmente utilizados para la consolidación de piedra natural, y su mezcla en distintas proporciones. Los tratamientos se caracterizaron en estado fresco y reticulados en vidrio de reloj a temperaturas y humedades relativas controladas. Los consolidantes seleccionados fueron: tetra-etil-orto-silicato (ESTEL 1000®); nanopartículas de hidróxido de calcio (nanocal; NANORESTORE®), nanopartículas de dióxido de silicio (nanosílice; MEYCO 685® (1) y NANOESTEL® (2)) y sus mezclas.

b) Determinación de su efectividad como consolidantes de morteros de cemento Pórtland. Para ello se evaluó el comportamiento hídrico y físico-mecánico de los morteros, así como su brillo y color, tras la aplicación de los consolidantes, sobre probetas prismáticas de cemento CEM I 42,5N/SR, con proporción agua/cemento 1:2 y cemento/arena 1:5; arena estandarizada sin áridos finos ($\varnothing < 1\text{mm}$) para favorecer su porosidad. Tras 28 días de curado en cámara húmeda ($> 95\%$ HR) a $21(\pm 2)^{\circ}\text{C}$, se aplicaron los consolidantes por impregnación en una cara de los morteros hasta rechazo aparente durante un minuto. Tras un curado de al menos 3 semanas a $21(\pm 2)^{\circ}\text{C}$ y $45(\pm 5)\%$ HR se determinaron sus propiedades; hídricas (porosidad, permeabilidad al vapor de agua y absorción de agua a baja presión), estéticas (color y brillo), mecánicas (resistencias a compresión, flexotracción y módulo de elasticidad), además de su profundidad de penetración.

c) Conocer las interacciones químicas producidas entre los tratamientos y el mortero (pasta) curados a distintas humedades relativas. Se elaboraron probetas prismáticas sin árido que fueron trituradas e impregnadas con los tratamientos (como control también se aplicaron los consolidantes y sus mezclas directamente sobre vidrio de reloj). Posteriormente, las muestras se curaron en atmósferas seca ($45(\pm 5)\%$) y húmeda ($90(\pm 5)\%$) a $21(\pm 2)^{\circ}\text{C}$. Las muestras se caracterizaron por FTIR y $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ CP/MAS NMR.

Los resultados señalan que los tratamientos en los que está presente el silicato de etilo provocan una mayor reducción en las propiedades hídricas analizadas y un incremento en las resistencias mecánicas, aspecto que puede estar en relación con una mayor penetración de este producto. Por contra, los tratamientos con nanopartículas de sílice y sus combinaciones con nanocal modifican en menor medida estas propiedades. En relación al acabado, la mayoría de los consolidantes no producen cambios de color significativos ($\Delta E^* > 5$, por encima del umbral de la percepción) a excepción de la mezcla de nanosílice con silicato de etilo (1:9), ni tampoco de brillo excepto la nanosílice(1) aplicada individualmente o en mezclas en alta concentración.

Los análisis con FTIR y $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ CP/MAS NMR revelan que cuando se combinan las nanopartículas de cal de los tratamientos o la portlandita de la pasta con las nanopartículas de sílice o con el silicato de etilo, en general, se forman geles C-S-H durante el curado, con mayor rapidez e intensidad en ambientes húmedos. Si se combina el silicato de etilo con el gel C-S-H de la pasta se forma un gel con una cadena más larga. En ambiente seco se registra más cantidad de sílice y portlandita sin reaccionar, así como reacciones entre tratamientos y con la pasta de menor intensidad que en las curadas en ambiente húmedo.

Los tratamientos que registran más claramente estas reacciones puzolánicas entre ellos o con la pasta son los que provocan un mayor aumento en las resistencias y mayor reducción del diámetro de poro medio de los morteros.

De los tratamientos estudiados, son el silicato de etilo solo o combinado con diferentes proporciones de nanopartículas de hidróxido de calcio los que muestran una superior afinidad con el mortero de cemento: no modifican de modo perceptible su brillo o color, mejoran sus resistencias mecánicas y su hidro-repelencia, reducen el diámetro de poro medio, forman geles C-S-H entre ellos y con la portlandita de la pasta, aunque reducen notablemente la permeabilidad al vapor de agua, abriendo la posibilidad de su empleo para la consolidación de patrimonio de mortero de cemento Portland.

En cualquier caso, cada obra y problemática particular requiere de estudios preliminares para poder escoger el consolidante más adecuado, por lo que las conclusiones obtenidas no serán aplicables a obras con morteros con distinta dosificación o composición. Sin embargo, la metodología de trabajo puede servir como referencia para desarrollar posteriores experiencias de selección y validación de consolidantes para este patrimonio.

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

En las últimas décadas se ha despertado el interés por la conservación y restauración del arte contemporáneo y, muy especialmente, por el estudio de materiales no tradicionales presentes en el campo artístico, como es el caso de las esculturas realizadas con cemento Pórtland, nuevos materiales que en múltiples ocasiones se encuentran ubicados en la intemperie sufriendo deterioros que nada o poco tienen que ver con los conocidos hasta el siglo XIX.

Una proyección técnica errónea o inadecuada para un ambiente concreto es, actualmente, una de las causas de deterioro principal de estas obras: composición, selección de materiales, dosificación, ejecución técnica, curado y mantenimiento son las claves para su futura preservación.

La bibliografía sobre patrimonio pétreo o morteros de cal es muy abundante, sin embargo hay poca experiencia en consolidación de esculturas de hormigón o mortero de cemento Pórtland, por lo que en muchas ocasiones las intervenciones sobre este patrimonio se están abordando con productos diseñados para consolidar piedra natural. Sin embargo, por sus características específicas, la consolidación de morteros u hormigones de cemento Pórtland (OPC) merece un estudio particular.

Una de las singularidades del cemento es su escasa porosidad (lo que dificulta el acceso de los productos reforzantes) y su elevado pH (alrededor de 13). La naciente nanotecnología puede aportar soluciones que favorezcan el acceso de consolidantes hacia el interior del material dañado respetando su pH. Son necesarias investigaciones para conocer la eficacia de los tratamientos comerciales en la consolidación de este material respetando las recomendaciones internacionales en materia de conservación del patrimonio.

El principal objetivo de este trabajo es diseñar una metodología para seleccionar el consolidante más idóneo para el tratamiento de una escultura de mortero

de cemento u hormigón. Para ello, se prepararon probetas de un mortero de cemento poroso que se impregnaron con varios consolidantes inorgánicos y organosilícicos. Los productos seleccionados son el tetra-etil-orto-silicato (ESTEL 1000 ®), nanopartículas de hidróxido de calcio (nanocal) (NANORESTORE ®) y nanopartículas de dióxido de silicio (nanosílice) (MEYCO MS 685® y NANOESTEL ®), solos y en combinación.

Para la consecución del objetivo general se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- a. Caracterizar espectroscópicamente cada uno de los consolidantes y sus mezclas, tanto en estado líquido como tras su reticulación en vidrio de reloj a 21°C y a distintas humedades relativas.
- b. Determinar las modificaciones que se producen en las propiedades de un mortero de cemento tras la aplicación de cuatro productos con acción consolidante y de sus mezclas a distintas concentraciones: variaciones en las propiedades hídricas (porosidad, permeabilidad al agua a baja presión y al vapor de agua); mecánicas (resistencia a flexotracción y compresión, módulo de elasticidad), brillo y color del material.
- c. Conocer las interacciones moleculares que se generan entre la pasta de cemento hidratada y los consolidantes, así como su evolución en distintas condiciones de curado a través de técnicas espectroscópicas (FTIR y MAS NMR).
- d. Valorar la eficacia de los consolidantes al ser aplicados sobre una superficie de mortero de Cemento Pórtland poroso, en base a los requisitos recogidos en las recomendaciones internacionales para la consolidación del patrimonio

METODOLOGÍA

El ámbito de esta investigación, tal y como se contempla en el título, se sitúa en el estudio del efecto de cuatro consolidantes seleccionados y sus combinaciones sobre las esculturas realizadas en mortero u hormigón de cemento, quedando fuera de su objeto los posibles efectos sobre la reducción de la velocidad de corrosión de la armadura de acero o la conservación de acabados plásticos que haya podido aplicar el artista.

La documentación histórica, material, técnica y científica consultada, relacionada con el patrimonio en mortero y hormigón de cemento, patologías, criterios de conservación, metodología de intervención y validación de los efectos del consolidante (Capítulos 1 - 3), procede de fuentes secundarias rigurosas y actualizadas: publicaciones en libros, legislación, actas de congresos y revistas nacionales e internacionales de reconocido prestigio en el ámbito científico-técnico del cemento y de los consolidantes, así como de la conservación-restauración del patrimonio. Además, para el desarrollo del trabajo experimental (Capítulo 4) se ha manejado normativa específica con el objetivo de evaluar, por medio de ensayos científicos, el efecto de consolidantes en las propiedades de los morteros,

Los Capítulos 3 y 4 están más centrados en la caracterización de los consolidantes, estudio de las modificaciones que producen en las propiedades del mortero de cemento Pórtland y su interacción química con la pasta de cemento, por medio de estudios que se desarrollaron en el Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja” (CSIC).

Debido a que la Tesis se inscribe en el marco de la investigación artística, se han incluido imágenes para ilustrar la evolución histórico-artística y las técnicas de ejecución de la escultura de hormigón, así como del proceso, materiales e instrumental empleado en el desarrollo de la parte experimental. En los casos en los que las fotografías no son originales de la autora se acompañan de sus créditos en los pies de

figura. Además, los capítulos incluyen tablas, gráficas y cuadros sinópticos que sintetizan la información o datos de mayor relevancia, así como figuras de los espectros FTIR y NMR MAS de los análisis de los consolidantes y su interacción con las pastas de cemento.

CAPÍTULO 1.

MORTEROS DE CEMENTO. DESCRIPCIÓN MATERIAL, TÉCNICA Y PROPIEDADES. HISTORIA DE SU USO EN ESCULTURA

[“Así, hoy en día, la realidad del material pasa de ser un elemento dado anteriormente al proyecto y que condiciona nuestra actuación, a resultar ser el objeto mismo de la creación, buscando, a través de las aplicaciones y prestaciones del material, el desarrollo de los proyectos y la sugerencia o motivación creadora” [MATÍA et al., 2006]]

El empleo de los materiales pétreos está asociado a la Historia de la humanidad y a la evolución de sus conocimientos tecnológicos. Desde la Prehistoria el hombre ha hecho uso de la piedra natural y de los materiales resultantes de su procesado (geomateriales). La denominación de piedra natural se asigna a todos los materiales de roca natural que han sido extraídos de canteras o minas para su uso en construcción o aplicaciones industriales. La piedra artificial es un geomaterial que resulta del procesado a temperaturas elevadas (calcinación) de la piedra natural y que, tras su fraguado, adquiere un aspecto similar al de la piedra natural. Los morteros y hormigones entrarían dentro de la categoría de piedras artificiales.

El término de mortero se refiere a una mezcla de un conglomerante inorgánico, un árido (arena) y agua, a la que, ocasionalmente, se le pueden añadir ciertos aditivos que modifican algunas de sus propiedades (tiempo de fraguado, resistencia, plasticidad, impermeabilidad, etc.). Esta mezcla tiene la peculiaridad de experimentar un proceso de fraguado y endurecimiento que le aportan suficiente resistencia para ser utilizado como material de construcción. Dependiendo de la naturaleza del conglomerante, los morteros se clasifican en dos grandes categorías: aéreos e hidráulicos. Los primeros endurecen en presencia de aire, mediante un proceso de

carbonatación, y los segundos lo hacen en presencia de agua a través de un proceso de fraguado e hidratación. Los morteros de cemento entran dentro de la categoría de los morteros hidráulicos, y los productos hidratados generados durante su hidratación presentan una elevada resistencia mecánica y son estables tanto al aire como bajo agua. El término de hormigón se refiere a un material compuesto de partículas de árido más gruesas que, en el caso del mortero, están dispersas en una matriz de pasta de cemento endurecida [PUERTAS et al., 1989].

Los cementos naturales proceden de la calcinación (800 - 1200°C) de rocas calizas con un alto contenido en arcillas (25 - 40%), mientras que los cementos artificiales son el resultado de la calcinación ($> 1450^{\circ}\text{C}$) hasta fusión parcial, de una mezcla que contiene (80 - 75%) de calizas de elevada pureza y arcillas (20 - 25%). El cemento “Pórtland”, que es objeto de este estudio, es el cemento artificial más importante y de mayor producción en la actualidad [VARAS et al., 2007].

Existe una amplia normativa referida al uso de hormigones y cementos en obra según las condiciones, acabados o necesidades concretas. De entre estos protocolos destaca la norma UNE-EN 197-1:2011 que recoge la composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes. En España, el uso de estos materiales está regulado por la Instrucción para la Recepción de Cementos, RC-08.

Los principales usos de los morteros de cemento y hormigón han sido como material de construcción, especialmente obra civil y arquitectura. No obstante, también tienen interés en el campo artístico, habiendo sido empleados en la realización de esculturas y conjuntos escultóricos de grandes dimensiones, originariamente concebidos para ser expuestos en ambientes externos.

En este Capítulo se describen la composición y propiedades del cemento, con especial referencia al cemento "Pórtland", sus causas de degradación y las patologías más habituales. No obstante, antes de abordar estos temas, en el siguiente apartado se plantea la importancia del patrimonio escultórico en cemento, incluyendo una breve revisión histórica del uso de este material dentro de este ámbito.

1.1. EL PATRIMONIO ESCULTÓRICO EN CEMENTO

1.1.1. HISTORIA DE LA ESCULTURA DE CEMENTO

El empleo de la piedra artificial es anterior al de la piedra natural. Sus primeros usos se localizan en áreas geográficas en las que no existían canteras y en civilizaciones que todavía no habían desarrollado herramientas apropiadas para su extracción y manipulación. En lo que respecta al uso de morteros y hormigones, históricamente se pueden establecer dos grandes períodos: antiguo (Mesopotamia 6000 a.C. - Roma 200 a.C.) y moderno (Reino Unido 1756 - actualidad) (figura 1.1) [VARAS et al., 2007].

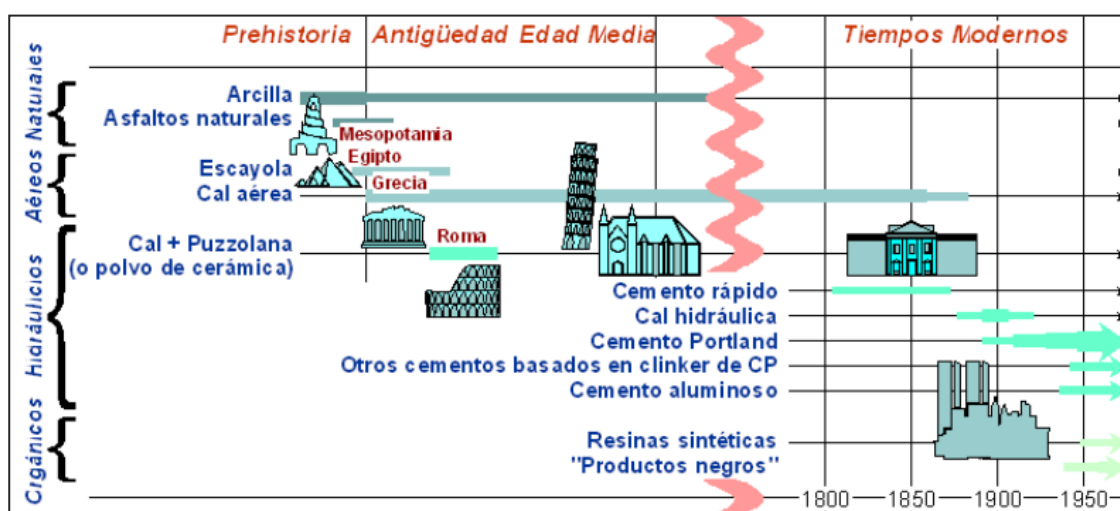


Fig. 1.1. Materiales conglomerantes utilizados en morteros de construcción. Evolución cronológica (<http://www.ugr.es/~agcasco/personal/> Acceso: 12-9-2012)

Los primeros vestigios históricos que se conocen, apuntan que la obra de hormigón más antigua data de alrededor de los años 5600 a.C. Se trata del yacimiento

arqueológico de la Edad de Piedra de Lepenski Vir (Serbia), situado en las riberas del río Danubio (figura 1.2). Los pisos de las cabañas de este poblado fueron construidos con tierra caliza, arena, grava y agua. Esta mezcla puede ser considerada un hormigón rudimentario [SEGERER, 2011].



Fig. 1.2. Yacimiento arqueológico de Lepenski Vir (Serbia): a) Imagen idealizada del campamento de Lepenski Vir (Serbia) (<http://pladelafont.blogspot.com.es/2012/06/la-aparicion-del-hombre-en-europa.html> Acceso: 17-7-2012); b) Reconstrucción de una de las cabañas del poblado; c) Restos de las bases de los pisos de un conjunto de cabañas (<http://www.donsmaps.com/lepenki.html> Acceso: 19-10-2013)

En el Periodo Antiguo (Mesopotamia 6000 a.C. – Roma 200 a.C.) se emplean conglomerantes, compuestos de cales aéreas apagadas en combinación con tierras de la zona. En Roma (alrededor del año 200 a.C.) se mezclaban estas cales y tierras puzolanas con áridos gruesos dando origen al “*Opus Caementicium*”, empleado principalmente en obras públicas y arquitectura (figura 1.3) [VARAS et al., 2007]. La composición de las puzolanas, polvo de naturaleza alumino-silicatada anhidra, da lugar a un fraguado hidráulico por reacción entre la cal apagada, los aluminosilicatos constitutivos de las puzolanas y el agua con la que se ha amasado la mezcla. Las

puzolanas podían proceder de rocas volcánicas o de ladrillos y tejas. Este fraguado hidráulico da lugar a la formación de aluminosilicatos hidratados de calcio, material compacto y resistente al agua.



Fig. 1.3. Panteón de Agripa, Roma (27 a.C.)
Reconstruido en el año 120 d.C.: a) Vista frontal; b) Vista cenital; c) Exterior realizado con ladrillos y morteros de cal y puzolana. (<http://seordelbiombo.blogspot.com.es/2014/10/el-opus-caementicium-romano.html>
Acceso: 29-11-2014)

En América (200 a.C. - 1000 d.C.), en las culturas Maya y Azteca en Méjico y en Machu Pichu (Perú) (figura 1.4), se han encontrado vestigios de desarrollo de materiales cementantes formados por tierra apisonada, revestida de piedra aglomerada con tierra volcánica, cal y agua con adiciones de resinas vegetales para mejorar la plasticidad de la mezcla y facilitar su amasado y aplicación.



Fig. 1.4. a) Templo Maya (Chichén Itzá); b) Machu Pichu

En Europa, tras la caída del Imperio Romano, el conocimiento del uso de los morteros hidráulicos se perdió casi por completo, siendo escaso el empleo de este tipo de materiales conglomerantes entre los años 500 y 1500 d.C.

En la baja Edad Media se inicia el resurgimiento del empleo de morteros hidráulicos, habiéndose localizado restos de piedra artificial usada como ornamento en dinteles y adornos para construcciones medievales en la antigua ciudad de Carcassone, Francia (figura 1.5 a) [CEMEX MÉXICO, 2004]. A lo largo del siglo XVI, se siguen valorando estos conglomerantes, que son empleados, por ejemplo, para construir la cimentación de la Torre de Londres y la Casa Moreton en Cheshire (figura 1.5 b) [SEGERER, 2011].



Fig. 1.5. a) Ciudad de Carcassone (Francia); b) Torre de Londres

El Período Moderno (Reino Unido 1756 - actualidad) supuso una nueva etapa en el desarrollo y uso de conglomerantes hidráulicos, preparados a partir de mezclas naturales y artificiales de materias primas y que sistemáticamente eran sometidas a procesos de cocción [VARAS et al., 2005]. Estos tratamientos se abordan de manera más controlada y, además, empiezan a conocerse los fundamentos de las propiedades hidráulicas de este tipo de conglomerantes y su relación con la composición de las calizas de partida. Fueron varios los hitos alcanzados a lo largo del siglo XVIII, con las aportaciones de los ingleses J. Smeaton y J. Parker sobre el estudio de cales hidráulicas, y el francés L. Vicat que establece las bases para la preparación de conglomerantes artificiales (cementos).

Estos antecedentes llevan al desarrollo de los que actualmente conocemos como cemento Pórtland. Este logro es alcanzado por el maestro de obras J. Aspdin que, en 1824, patenta el proceso de obtención del Cemento artificial Pórtland, que fue designado como “Cemento Parker” o “Cemento Romano”, producto de fraguado lento, elevada hidraulicidad y enorme resistencia. Su producción industrial se inicia en 1845 y hacia 1872 se implantan fábricas en Francia y Alemania. En España la fabricación de cemento Pórtland se inicia en 1898 [VARAS et al., 2007] (figura 1.6). A partir de mediados del siglo pasado empieza a ser habitual su empleo en construcción civil. Finalmente, su reconocimiento mundial se logra en la Exposición Universal de París (1891) [VARAS et al., 2005].

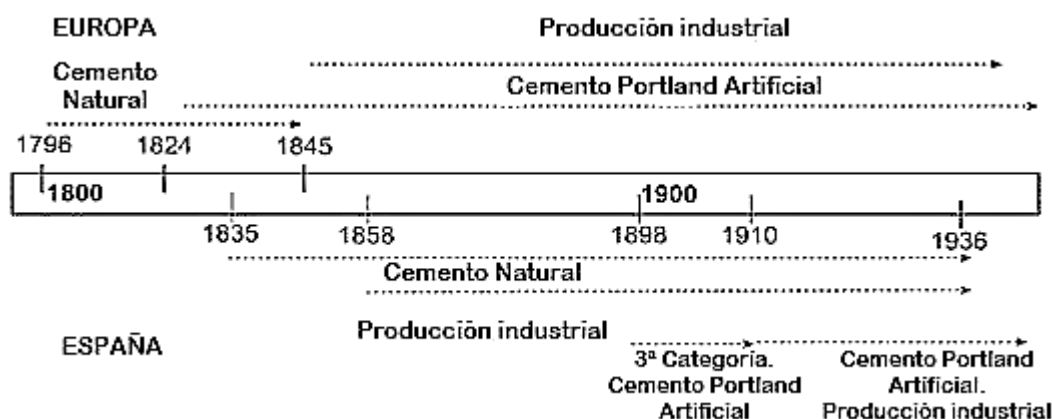


Fig. 1.6. Evolución cronológica de la fabricación de cemento en Europa y en España. Traducido [VARAS et al., 2007]

Es necesario señalar que, en principio, estos materiales fueron considerados poco estéticos, por esta razón, los primeros usos de morteros y hormigones elaborados con conglomerantes hidráulicos se centraron en la construcción civil (puertos, canales, faros, embalses, etc.) (figura 1.7). Por esta misma razón, en lo que respecta al sector de la edificación, en principio, fueron relegados a la cimentación de los edificios y como mortero de fábrica, planteando acalorados debates con tintes casi filosóficos a finales del siglo XIX, debatiéndose sobre la nobleza del material para quedar visto y los riesgos en seguridad que podría conllevar su uso [CROFT, 2005: 11]. En el campo de la creación plástica, en sus inicios y entre los escultores, este material se consideró como una burda imitación de la piedra, aludiendo que carecía de su carácter y relevancia en el desarrollo de la escultura [MIDGLEY, 1982: 160; PERALBO y DURÁN, 2005: 14]. Hasta la Revolución Industrial el empleo de los materiales considerados tradicionales (piedra, madera, metal y barro) estaban asociados con la “nobleza” o perpetuidad del material manejándose términos en el lenguaje escultórico como material “definitivo”, “auténtico”, “natural” o “singular”. Es a partir de la introducción de los materiales poliméricos cuando el artista pasa de sufrir las dificultades que presenta cada material a ser capaz de explotar todas sus posibilidades [MATÍA, 2006: 56-58].



Fig. 1.7. a) Faro de Eddystone. Para su reconstrucción fue empleada cal hidráulica (1759); b) Louis Vicat. Pont du Jardin des Plantes. Jardín botánico de Grenoble (1855): Primer puente de hormigón de cemento Pórtland

Hay que esperar al siglo XX para que el hormigón sea considerado en arquitectura, circunstancia que estuvo muy relacionada con la introducción del hormigón armado. Sus primeros usos fueron en el acabado exterior de los edificios [PERALBO y DURÁN, 2005: 14], y una vez aceptada esta nueva estética fue más fácil su introducción en la escultura.

Existe un parentesco inicial entre arquitectura, principalmente racionalista, y escultura de morteros u hormigones de cemento gracias a arquitectos o ingenieros como Le Corbusier (Suiza, 1887-1913), W. Gropius (Berlín, 1883-1969), M. Van Der Rohe (Alemania, 1886-1969), E. Mendelsohn (Polonia, 1887-1935), O. Niemeyer (Brasil, 1907), Eero Saarinen (Finlandia, 1910-61), M.L. Breuer (Hungría, 1902-81), K. Tange (Japón, 1913-2005), C.A. Scarpa (Italia, 1906-78) y el español E. Torroja (Madrid, 1899-1961) entre otros, que aportan a este material una dimensión escultórica usándolo como sustancia de moldeado, dejándolo visto, mostrando un sinfín de posibilidades técnicas y plásticas muy atractivas para el artista [MOLINA et al., 1996; PERALBO, 2010: 168] (figuras 1.8 - 1.11).

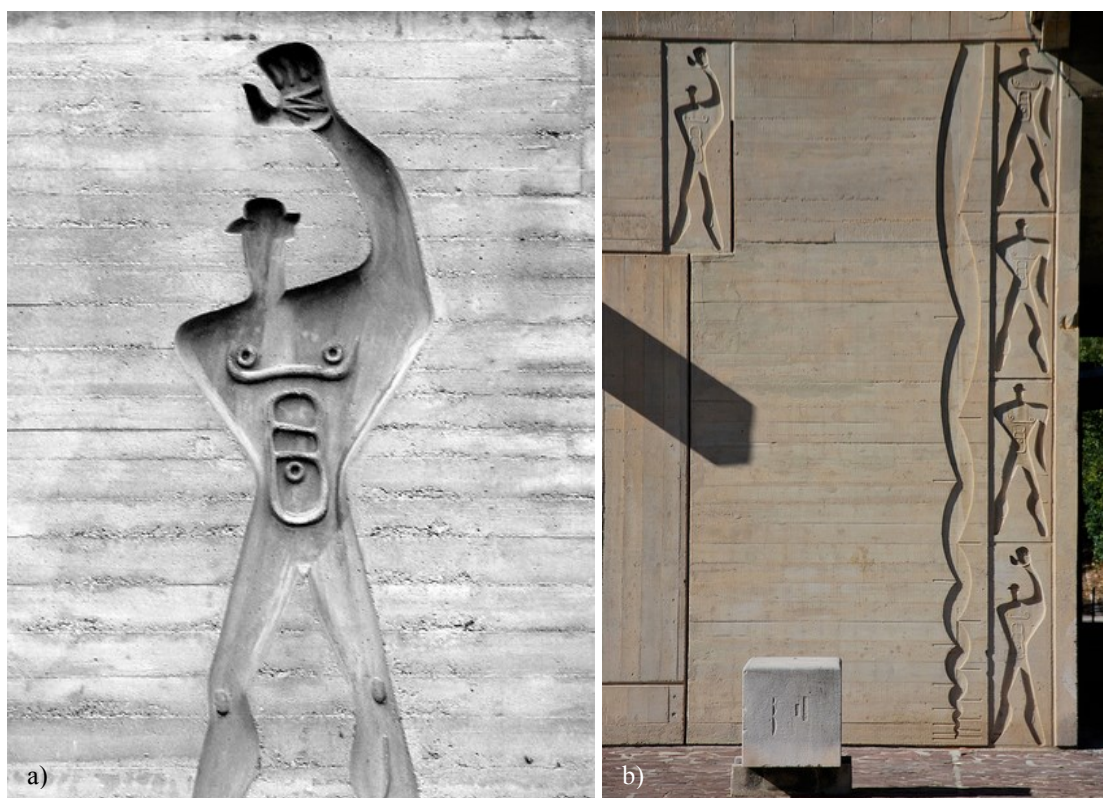




Fig. 1.8. a y b) Le Corbusier. L'uomo Modulor. Unità d'abilitazione. Firminy-Vert, Francia (1963) (http://www.namarupa.net/DP_Modulor.html Acceso: 27-1-2013); c) Walter Gropius. Memorial, Weimar (1922). Fotografía de Adrian Forty. Libro: Crinson, M. (2005): *Urban Memory. History and amnesia in the modern city*. Nueva York.

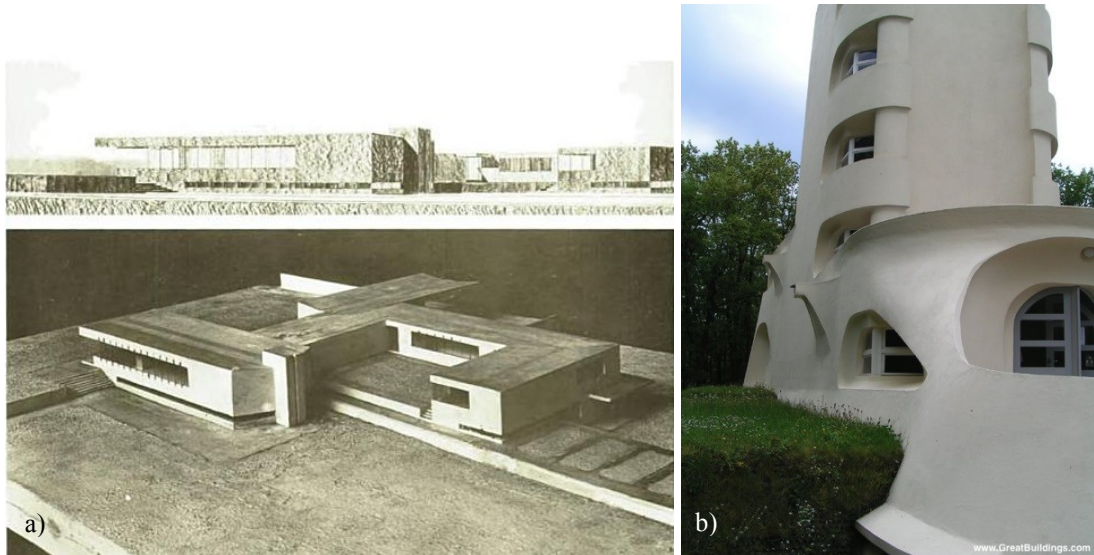


Fig. 1.9. a) Mies Van der Rohe. Proyecto para la Concrete Country House. Museum of Modern Art, New York (1922) [COHEN, 1996]; b) Erich Mendelsohn. Einstein Tower, Postdam, Alemania (1919-21) (http://www.greatbuildings.com/cgi-bin/gbi.cgi/Einstein_Tower.html/cid_1118761152_Einsteintower_side_view_1.jpg Acceso: 1-9-2012)

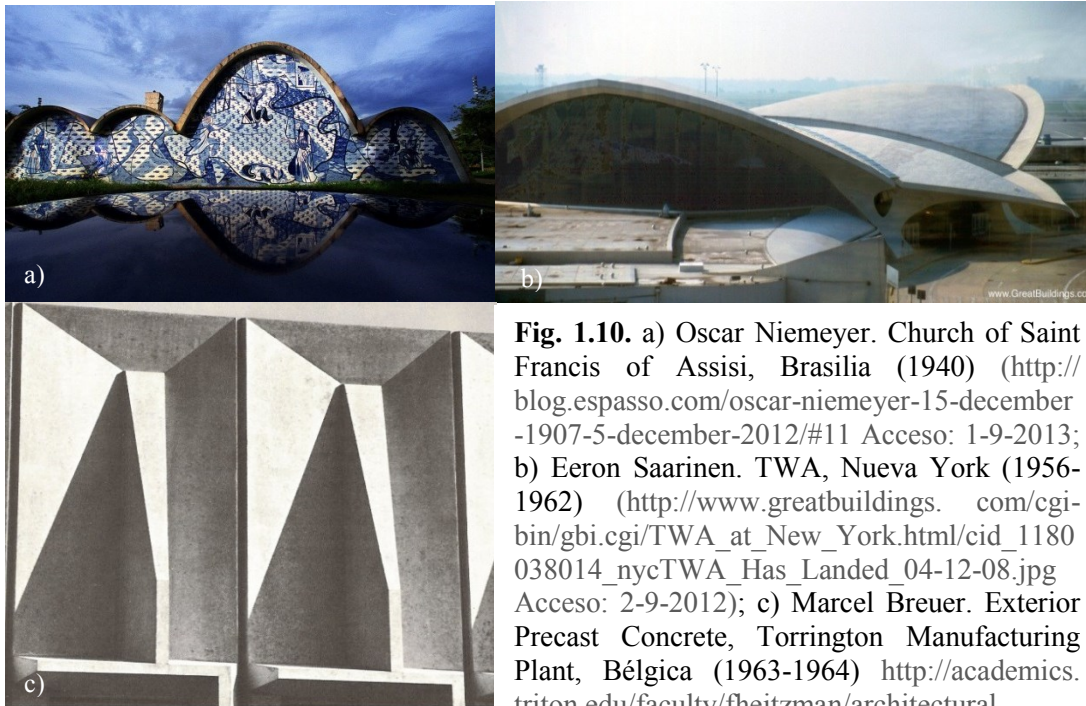


Fig. 1.10. a) Oscar Niemeyer. Church of Saint Francis of Assisi, Brasília (1940) (<http://blog.espasso.com/oscar-niemeyer-15-december-1907-5-december-2012/#11> Acceso: 1-9-2013; b) Eero Saarinen. TWA, Nueva York (1956-1962) (http://www.greatbuildings.com/cgi-bin/gbi.cgi/TWA_at_New_York.html/cid_1180038014_nycTWA_Has_Landed_04-12-08.jpg Acceso: 2-9-2012); c) Marcel Breuer. Exterior Precast Concrete, Torrington Manufacturing Plant, Bélgica (1963-1964) <http://academics.triton.edu/faculty/fheitzman/architecturalmethodology-C.html> Acceso: 4-9-2012

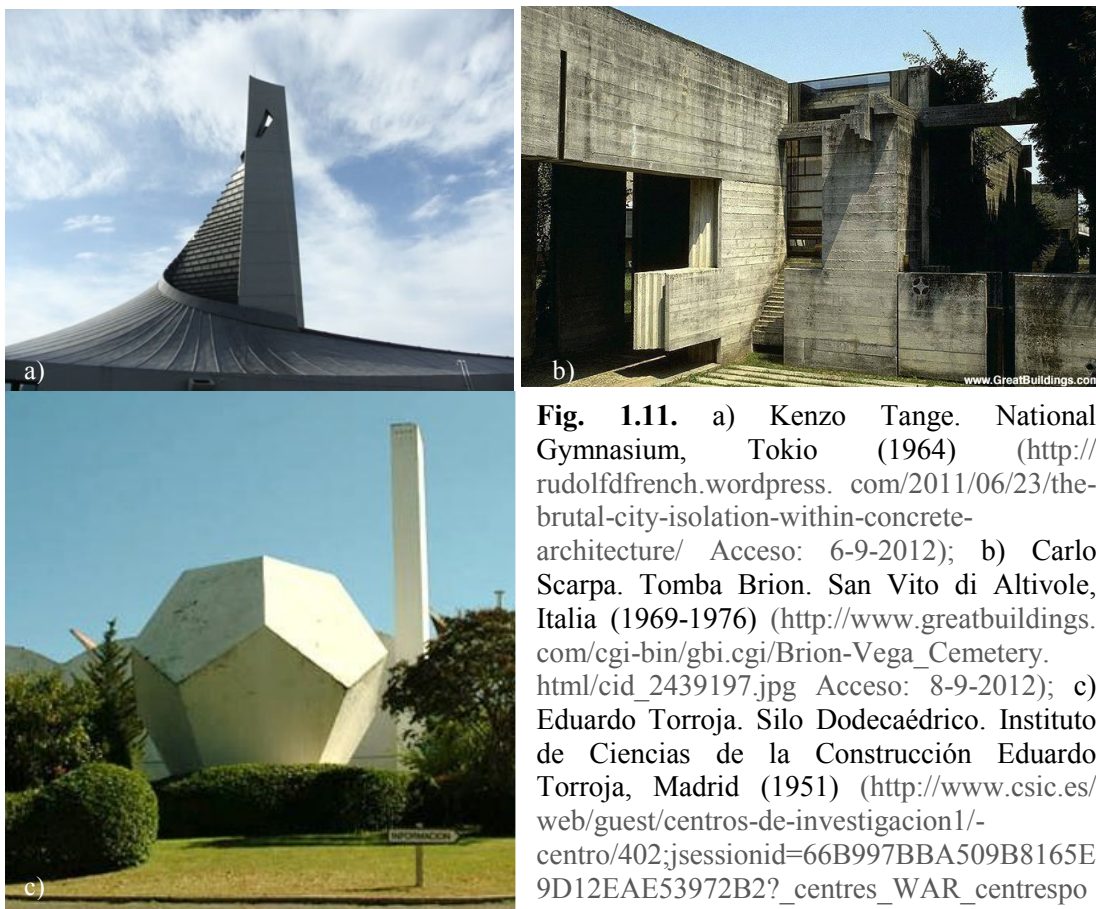


Fig. 1.11. a) Kenzo Tange. National Gymnasium, Tokio (1964) (<http://rudolfdrench.wordpress.com/2011/06/23/the-brutal-city-isolation-within-concrete-architecture/> Acceso: 6-9-2012); b) Carlo Scarpa. Tomba Brion. San Vito di Altivole, Italia (1969-1976) (http://www.greatbuildings.com/cgi-bin/gbi.cgi/Brion-Vega_Cemetery.html/cid_2439197.jpg Acceso: 8-9-2012); c) Eduardo Torroja. Silo Dodecaédrico. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, Madrid (1951) (http://www.csic.es/web/guest/centros-de-investigacion1/-centro/402;jsessionid=66B997BBA509B8165E9D12EAE53972B2?_centres_WAR_centresportlet_gsa_index=false Acceso: 8-9-2012)

Gracias a la versatilidad de los materiales en base cemento, pronto se establecen las primeras relaciones entre arquitectura y escultura en la misma obra; tal es el caso de las composiciones de Victor Vasarely (Hungría, 1908-97), Alicia Penalba (Argentina, 1918-82), Pablo Picasso (Barcelona, 1881-1973), Fritz Wotruba (Viena, 1907-75), Odön Koch (Zúrich, 1906-67), entre otros artistas (figuras 1.12 - 1.13).

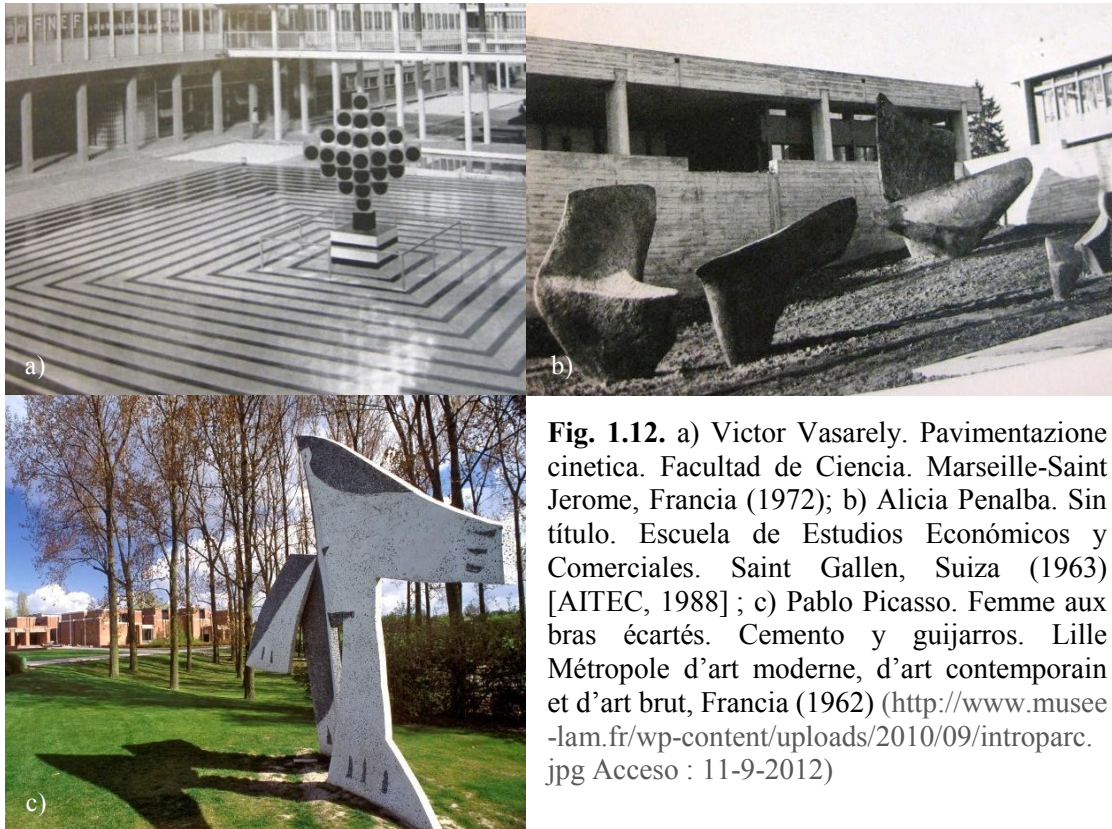


Fig. 1.12. a) Victor Vasarely. Pavimentazione cinetica. Facultad de Ciencia. Marseille-Saint Jerome, Francia (1972); b) Alicia Penalba. Sin título. Escuela de Estudios Económicos y Comerciales. Saint Gallen, Suiza (1963) [AITEC, 1988] ; c) Pablo Picasso. Femme aux bras écartés. Cemento y guijarros. Lille Métropole d'art moderne, d'art contemporain et d'art brut, Francia (1962) (<http://www.musee-lam.fr/wp-content/uploads/2010/09/introparc.jpg> Acceso : 11-9-2012)

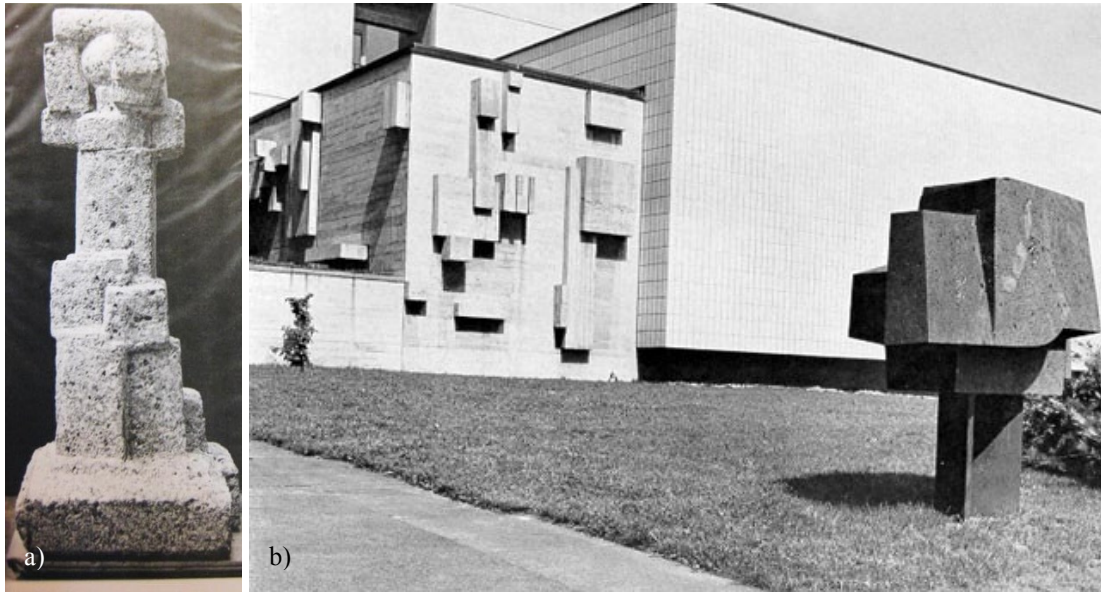


Fig. 1.13. a) Fritz Wotruba. Donna Inginocchiata. Colección privada, Viena (1960); b) Ödön Koch. Wandreliet aus Beton. Hygienisches Institut der Universität Zürich (1961) (http://www.ruhr-uni-bochum.de/kuba/data/ueber_2.htm Acceso: 12-9-2012)

De entre los artistas internacionales que trabajan con cemento, destacan por tempranas las esculturas de Henry Moore (Inglaterra, 1898-1986), Jean Arp (Francia, 1886-1966), Joan Miró (Barcelona, 1893-1983), Jean Dubuffet (Francia, 1901-1985), que entre otros creadores también escogieron este material para algunas de sus obras (Figs. 1.14 - 1.15).

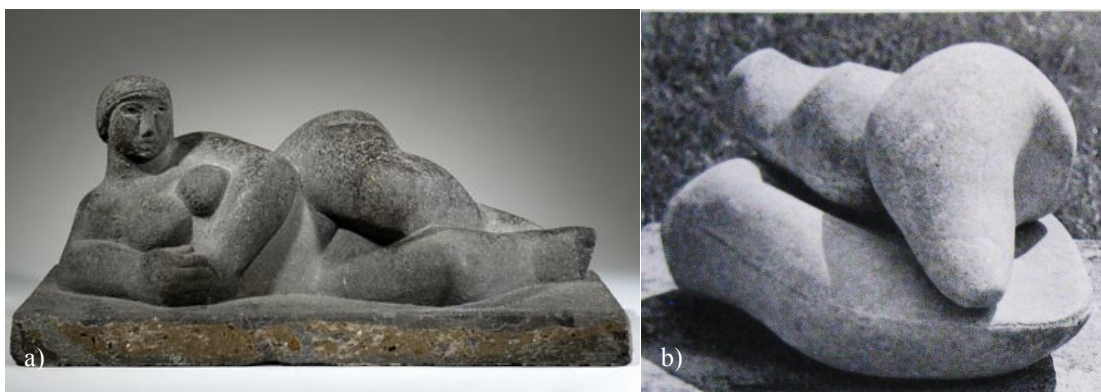


Fig. 1.14. a) Reclining woman. Henry Moore Family Collection (1927). Fotografía: Hauser and Wirth (<http://www.henry-moore.org/pg/exhibitions/archive/2008/henry-moore-ideas-for-sculpture> Acceso : 12-9-2012); b) Jean Arp. Frutto di Pagoda. Fondazione Arp e Sophie Taeuber Arp, Rolandseck, R.F.T. (1934)

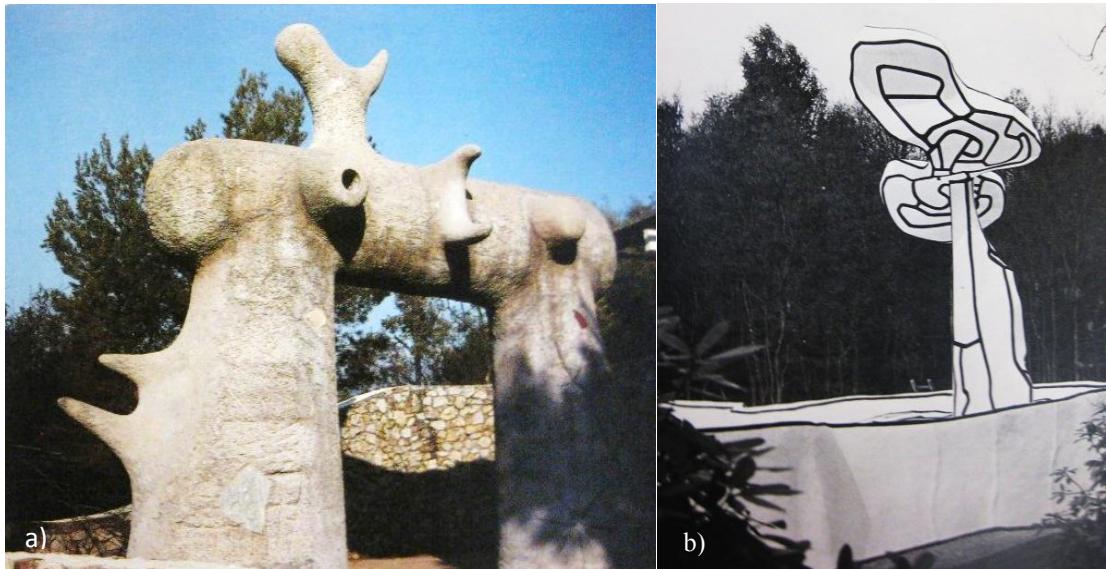


Fig. 1.15. a) Joan Miró. L'arco di trionfo. Fondation Maeght. Saint Paul de Vence, Francia (1963); b) Jean Dubuffet. Giardino di smalto. Parque del Museo Kröller-Müller, Otterlo, Holanda (1974)

A pesar de que las vanguardias de principio del siglo XX experimentaron con todo tipo de materiales y recursos en sus creaciones, hasta los años cincuenta no se normaliza el uso del hormigón como material en el arte centrándose, en un principio, en composiciones de carácter geométrico y en las que se investigan las posibilidades que otorgan su versatilidad formal, matérica y acabados [OSORIO, 1994; MOLINA, 1996; PERALBO, 2010: 169]. El expresionismo abstracto y el informalismo favorecieron la experimentación formal y estética con materiales como el hormigón, muchas veces mezclados con otros soportes o procedimientos, buscando valores artesanales accidentales, como es el caso de las investigaciones espaciales de E. Chillida (San Sebastián, 1924-2002) o A. Caro (Inglaterra, 1924) [HARTT, 1989: 1106] (figuras 1.16 a, b). En los años 60, los avances técnicos en el uso del cemento favorecen la creación de esculturas de mortero y hormigón de grandes dimensiones sustituyendo a soportes clásicos como el bronce o la piedra que, en estos formatos, resultarían muy costosos [PERALBO y DURÁN, 2005: 15-16].

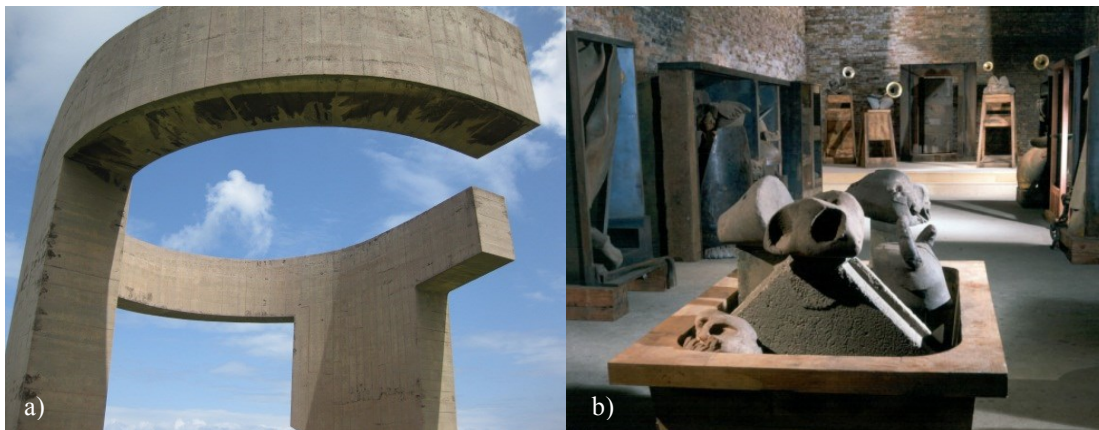


Fig. 1.16. a) Eduardo Chillida. Elogio del Horizonte, Gijón (1989); b) Anthony Caro. The last Judgment. U.K. (1995-99). Fotografía: David Buckland. (<http://venicebiennale.britishcouncil.org/people/id/721/image/782> Acceso: 12-10-2013)

J. Molina [1996] destaca el trabajo de artistas europeos como el escultor austríaco Fritz Wotruba (Viena, 1907-1975) que sintetiza la figura humana convirtiéndola en un conjunto de prismas y cilindros, Ödön Koch (Suiza, 1906-1977) que deja la huella de la madera impresa en la superficie del mortero acentuando su volumen (figuras 1.13 a, b), Francesco Somaini (Italia, 1926-2005) que experimenta con adiciones de limaduras de hierro en el hormigón logrando una pátina metálica de óxidos, Otto Herbert Hajek (Alemania, 1927-2005) o las últimas composiciones de George Vantongerloo (Antwerp, 1886-1965). En la década de los cincuenta, despunta un grupo de escultores de México, entre los que se encuentran Mathias Goeritz (Alemania, 1915-1990) y Fernando González Gortázar (México, 1942) que utilizan con profusión el hormigón en espacios públicos, destacando el conjunto escultórico en cemento llamado La Ruta de la Amistad ^(1,2) inaugurado con motivo de la celebración de los décimo novenos Juegos Olímpicos celebrados en el año 1968 en México (figuras 1.17 - 1.18).

¹ Para mayor información sobre este proyecto consultar la siguiente página web:
http://fians.uat.edu.mx/CetraTec/PAGINA%20WEB%20CETRATET/REVISTA_OCTUBRE.pdf p. 6-14
 Acceso: 12-9-2012

² Para visualizar las obras de este proyecto consultar la siguiente página web:
http://fotos.eluniversal.com.mx/coleccion/muestra_fotogaleria.html?idgal=11394 Acceso: 12-9-2012

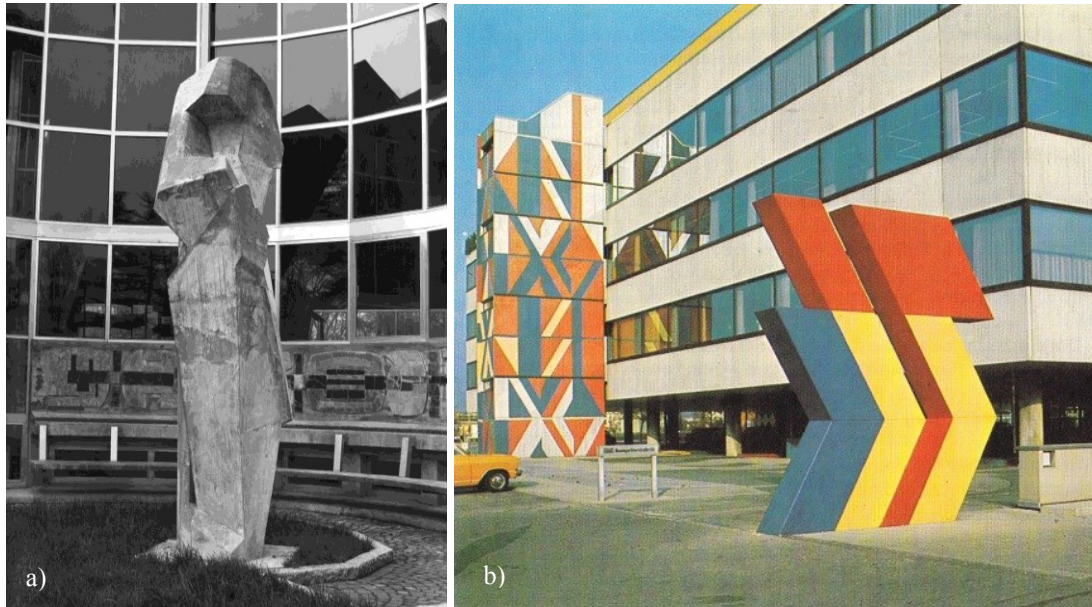


Fig. 1.17. a) Francesco Somaini. Grande motivo. Soggiorno Pavillion of the Parco Sempione Library, Milan (1924) (<http://francescosomaini.org/il-grande-gioco-forme-darte-in-italia-1947-1989/> Accesso: 12-9-2012); b) Otto Herbert Hajek. Murals and Concrete Sculptures, Munich (1973) (<http://dursodesign.com/betonbabe-otto-herbert-hajek-murals-and/> Accesso: 26-11-2012)

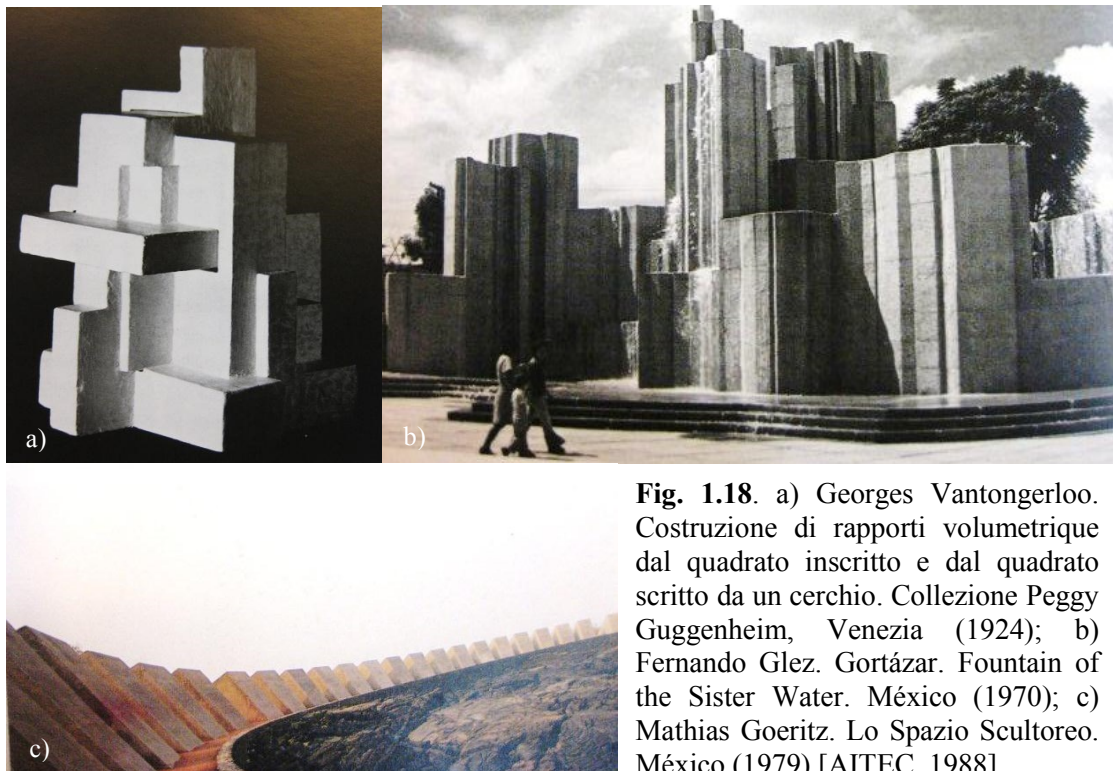


Fig. 1.18. a) Georges Vantongerloo. Costruzione di rapporti volumetriche dal quadrato inscritto e dal quadrato scritto da un cerchio. Collezione Peggy Guggenheim, Venezia (1924); b) Fernando Glez. Gortázar. Fountain of the Sister Water. México (1970); c) Mathias Goeritz. Lo Spazio Scultoreo. México (1979) [AITEC, 1988]

En España una de las piezas más significativas en el campo de la estatuaría contemporánea española son los elementos geométricos de Vaquero Turcios (1933-2010), en su obra "El Descubrimiento" de la Plaza de Colón de Madrid. Entre otros artistas de relevancia en España destacan con sus trabajos en hormigón Pablo Serrano (Teruel, 1908-1985), José Luis Sánchez (Albacete, 1926), José María Subirachs (Barcelona, 1927), Antonio González Orea (Andújar, 1925-2002), Ángel Duarte (Cáceres, 1930-2007) o Eduardo Chillida (San Sebastián, 1924-2002), entre otros, que resalta las técnicas y calidades del hormigón como el encofrado y su huella [MOLINA, 1996; PERALBO, 2010: 179] (figuras 1.19 y 1.20).



Fig. 1.19. a) Joaquín Vaquero Turcios. El Descubrimiento. Plaza de Colón, Madrid (1977); b) Pablo Serrano. Homenaje a las Islas Canarias (1973) [AITEC, 1988]; c) José Luis Sánchez. Retablo de la Capilla del Santísimo. Madrid (1965) (<http://artedemadrid.wordpress.com/2011/07/03/la-escultura-de-jose-luis-sanchez-en-madrid/> 17-9-2012)



Fig. 1.20. a) José Mª Subirachs. Madrid (1972) (<http://www.unaaventanadesdemadrid.com/museo-arte-publico.html> Acceso: 9-9-12); b) Manuel Millán López y Antonio González Orea. Monumento a las Navas de Tolosa. Jaén (1981) (<http://librodehorasyhoradelibros.blogspot.com.es/2011/12/los-nombres-y-los-triunfos.html> Acceso: 2-9-2012)

La elección del material condiciona el método de trabajo escultórico, considerándose que para cada forma e idea hay un material ideal con determinadas propiedades de color, textura y sensación que facilita su percepción [MATÍA, 2009: 15-16]. La relación que mantienen los escultores respecto al hormigón puede resultar paradójica, pues si bien surge como un material ligado a la arquitectura, los artistas lo emplean como objeto de una construcción directamente opuesta a esta. El uso del hormigón como material escultórico transformó la relación entre el ser humano y el edificio, aportando insólitas posibilidades de intervención de espacios, gracias a su versatilidad y capacidad de adaptación a diferentes entornos el espectador puede

disfrutar de modo activo en espacios modificados con propósitos poéticos (figura 1.21) [DUBY y DABAL, 1986: 1044-1046].



Fig. 1.21. J. deCaires Taylor. Conjunto escultórico en hormigón bajo el mar. Cancún (2011) (<http://blogs-jmaschihuahua.blogspot.com.es/2012/12/el-museo-subacuatico-de-la-isla-mujeres.html> Acceso: 5-9-2012)

Desde finales del siglo XX y principios del XXI, el auge y creación de nuevos museos y colecciones que albergan arte contemporáneo, el interés por el coleccionismo y la inversión en arte han promovido una conciencia y sensibilidad social que dirige su mirada hacia este patrimonio como un valor cultural. En respuesta a estas demandas, también se ha despertado una voluntad política por fomentar adquisiciones de este tipo de obras tanto en estos centros como integrándolos como elemento urbano, favoreciendo un diálogo cotidiano y directo con la sociedad. Además del valor social, el económico está ligado en muchos casos a la necesidad, tanto de buscar una marca de identidad en los núcleos urbanos, como de generar políticas de turismo.

Lo recogido en los párrafos anteriores es una pequeña muestra de la relevancia que el cemento ha adquirido en la escultura contemporánea. Este tema ha suscitado el interés de varios investigadores, y uno de entre los diversos estudios sobre este tema que se podría destacar es la obra de Marcel Joray [1977].

1.1.2. TÉCNICAS DE LA ESCULTURA EN MATERIALES DE BASE CEMENTO

La realización de obras escultóricas en mortero y hormigón se puede llevar a cabo por técnicas de vaciado, modelado, por talla directa o incluso mediante el ensamblaje de piezas de hormigón por medio de pernos o enclavijadas [MIDGLEY, 1982: 162]. Los sistemas más habituales son los primeros, que se fundamentan en el carácter plástico de los morteros de cemento o de hormigón y su capacidad de fraguar y endurecer. Asimismo, la talla directa sobre la pieza endurecida es posible gracias a la resistencia mecánica que adquieren ambos tipos de materiales.

Respecto a las técnicas de vaciado se suelen emplear dos sistemas distintos: vaciado macizo o hueco (tabla 1.1) con empleo de distintos tipos de fibras para evitar fisuras o aumentar la impermeabilidad (acero, vidrio o polímeros), adición de cargas y pigmentos, pudiendo acabarlo con textura o una policromía específica [PERALBO, 2010: 173].

Tabla 1.1. Técnicas de vaciado de esculturas de mortero u hormigón

Clasificación	Características
Vaciado sólido	Por vertido Con armadura Necesario posterior pudelado
Vaciado en hueco	Se trata cada pieza del molde de modo individual Por capas Refuerzo del mortero con “mat” de fibra de vidrio y/u otro material integrado dentro



Fig. 1.22. Proceso de elaboración de un molde de un modelo de barro (<http://vickilynnwilson.net> /2013-2/ Acceso: 5-9-2013)

Normalmente se trabaja por medio de vaciados de moldes de yeso (figura 1.22) aislados con una resina tipo goma laca con cera, humedecidos para reducir la absorción del agua del mortero por parte de la escayola, o con cajones de madera untados de grasa o aceite. El vaciado se suele hacer con hormigón con trozos de lana de fibra de vidrio en la superficie de la escultura para adaptarlo a la forma (figura 1.23) y aportar resistencia en los vaciados huecos, y con armadura metálica (figura 1.24 a) o de otro material estable en los sólidos (figura 1.24 b) [MIDGLEY, 1982: 165-166].



Fig. 1.23. a) Superposición de capas de cemento (primera lechada sobre la que se aplica el mortero); b) Inclusión de una capa de refuerzo de fibra de vidrio con mortero para reforzar el positivo; c) Separación del vaciado del molde mecánicamente [MIDGLEY, 1982]



Fig. 1.24. a) G. Spinosi. Escultura de hormigón armado (1994) (<http://vacioesformaformaesvacio.blogspot.com.es/2013/03/graziano-spinosi-escultura.html> Acceso: 5-9-2013); b) Ian Middleton. Un asiento para la princesa (2003). Vaciado en cemento Portland reforzado con fibra de vidrio (http://www.ianm Middleton-sculpture.com/gallery_254135.html Acceso: 3-9-2013)

En la elaboración de esculturas de grandes formatos se emplean encofrados que se mantienen cerrados hasta que el mortero adquiera las condiciones mínimas de endurecimiento para poder sostenerse por sí solo (1.25 a, b). Los más comunes son los encofrados de madera y los metálicos, aunque se encuentran en el mercado otros materiales como los encofrados de cartón impermeabilizados con materiales plásticos. Si la pieza está sometida a esfuerzos de tracción, es necesario reforzarla con una armadura, introducida en masa que ayuda a la absorción de estos esfuerzos, que suele estar formada por barras o mallazos de acero [GRUPO CEAC, 2001: 94-97].

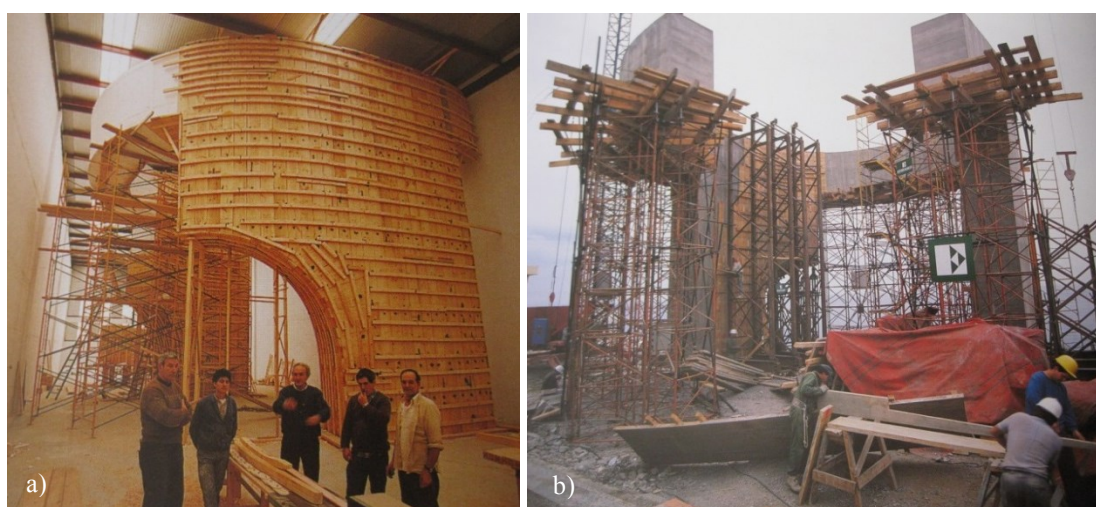


Fig. 1.25. a) Encofrado de maqueta de poliestireno; b) Desencofrado de la obra final. Fotografías de Jesús Uriarte. Catálogo: Caja de Ahorros de Asturias (1990): *Elogio del Horizonte una obra de Eduardo Chillida*.

Durante la ejecución deben tomarse algunas precauciones, como tener en cuenta que el mortero requiere agua para su fraguado, el grosor mínimo necesario para minimizar el riesgo de fractura durante su separación, la conveniencia de reforzarlo con algún tipo de armadura y los tiempos de trabajo según los materiales que se elijan. En el caso particular de los moldes de escayola, para evitar los residuos de la escayola sobre la superficie, se aconseja dejar en remojo el molde y aplicar una sustancia aislante como el jabón y/o aceite (1.26 a) [PLOWMAN, 2002: 56-60]. Aunque este

mismo autor [2007: 222-223] también indica que para el trabajo con moldes de escayola no es necesario el empleo de separadores, puesto que esta superficie no se adhiere al cemento, aunque sí que persisten residuos de yeso especialmente en los morteros más porosos. Navarro [2005: 267] propone varios desmoldeantes para materiales pétreos, recomendando el uso de goma laca o ceras para moldes de escayola o caucho, siliconas, aceites o vaselina para moldes de cera o parafina, cera con PVA o vaselina para moldes de resinas estratificadas o coladas de poliéster, poliuretano y epoxi, y vaselina para los moldes de gelatina. En otros casos, como el látex, arcilla o plastilina no es necesario el empleo de sustancias aislantes.

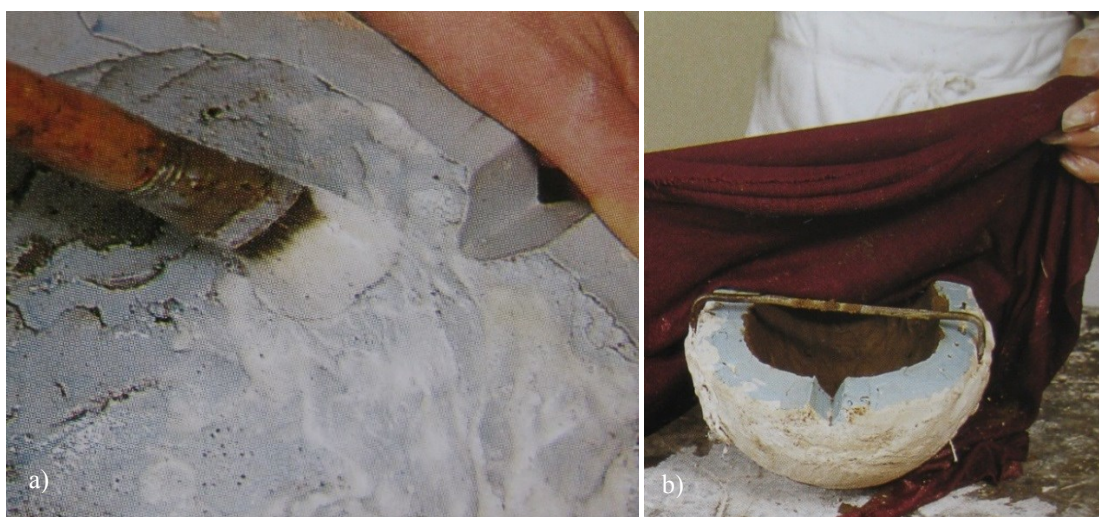


Fig. 1.26. a) Impregnación del molde con un material de separación; b) Secado y humectación. [MIDGLEY, 1982]

Los sistemas de curado más empleados por el escultor en obras de pequeño formato son la inmersión de la pieza en agua o curado bajo una tela empapada en agua (figura 1.26 b), aunque también se pueden emplear sistemas industriales como curado al vapor para esculturas pequeñas, el riego directo o incluso la aplicación de películas aislantes o pinturas reflectoras de los rayos solares en grandes formatos [GRUPO CEAC, 2001: 73-74].

De entre la multitud de artistas contemporáneos que actualmente emplean vaciados en hormigón o mortero de cemento, cabe destacar la relevancia que otorga a esta técnica de trabajo Rachel Whiteread (figura 1.27 a), a pie entre la escultura y la instalación, aproximándose al límite de la arquitectura y situando al molde en un lugar protagonista en el proceso de la obra de arte. Esta artista emplea este material recogiendo los vaciados y llenados de objetos o lugares habituales con el fin de atrapar el espacio [MATÍA et al., 2009: 15-16,84]. O incluso el uso que hace Wolf Vostell del material, recubriendo un automóvil con mortero de cemento y un bloque de hormigón (figura 1.27 b).



Fig. 1.27. a) Rachel Whiteread. House (1993) (<http://elliot.tumblr.com/post/57140951233/house-by-rachel-whiteread-rachel-whiteread> Acceso: 30-9-2012); b) W. Vostell. V.O.A.E.X., Cáceres (1976)

Las técnicas de modelado en cemento pueden realizarse en sólido o sobre un armazón con el fin de reducir el peso, cubriéndolo con una tela metálica sobre la que se aplica un mortero de cemento en capas [MAYER, 1993: 638]. Las dosificaciones pueden ser muy variadas, recomendándose el empleo de áridos más fino para obras de

menor dimensión especialmente para las vaciadas donde es necesario recoger la impronta de detalles más finos. La combinación de una parte de cemento Pórtland con tres de arena es la más frecuentemente encontrada en los manuales técnicos para artistas [PLOWMAN, 2007: 228], aunque las posibilidades son múltiples (figura 1.28).



Fig. 1.28. Modelado de escultura de mortero de cemento (http://www.elcomercio.com/construir/Construir-Escultura-pintura-Ibarra_0820118052.Html Acceso: 30-9-2012)



Figs. 1.29. Esculturas de Henry Moore en mortero de cemento modelado y después tallado; a) Torso (1926) (<http://www.henry-moore.org/hmf/news/previous-news-items1/foundation-acquires-rare-early-carving> Acceso: 30-9-2012); b) Composition (1933)

Algunos artistas emplean la talla directa, técnica adoptada por Henry Moore (figuras 1.29 a, b), Picasso, Collamarini, Sarrabezolles o Brancusi en las primeras esculturas de hormigón. En este caso es necesario recurrir a un encofrado de madera para mantener alrededor de una armadura interna el mortero formando el núcleo. Este encofrado permanecerá al menos 24 horas, según el tipo de mortero empleado, aceptando un acabado exterior más fino con una lechada de cemento. Incluso se puede añadir más mortero con la ayuda de una espátula. Pasados alrededor de 3 días se elimina el material sobrante con un cincel, gradina, formones o un martillo neumático pudiendo pulir la superficie con escofinas, generalmente, previo a la aplicación de acabados pictóricos [BAUDRY, 2005: 78-81] o con cualquier sistema que facilite su extracción (figura 1.30 b). Henry Moore en una entrevista de 1968 expone las dificultades que encontró al experimentar la talla sobre el hormigón: *“El primer método que probé para trabajar el hormigón consistió en revestir con ese material un armazón y, acto seguido lijarlo hasta que se hubiera secado. Tenía que hacerlo rápidamente, porque, al secarse, el cemento y el árido arenoso con el que estaba mezclado quedaban tan duros que todas las herramientas que utilizaba se desgastaban”* [HEDGECOE, 2005: 79].



Figs. 1.30. Ejemplos de experimentación con morteros de cemento Pórtland: a) Vicki Lynn Wilson (2013). Combina vaciado de cemento con cerámica (<http://vickilynnwilson.net/2013-2/> Acceso: 30-9-2013); b) Andreas Ruíz (2012). Talla mediante el sistema de laminado de Blanner. (<http://sumarte.wordpress.com/2013/02/26/video-de-la-inauguracion-de-andreas-ruiz-en-elcercano-com-ourense/> Acceso: 12-9-2013)

Aunque menos frecuente, también se puede recurrir a ensambles de planchas de hormigón fijadas por medio de pernos, adhesivos o enclavijadas (figura 1.31 a) o simplemente colocadas formando un conjunto (figuras 1.31 b, c) [MIDGLEY, 1982: 162].

Ya que se trata de un material específico y complejo, empleado en la mayoría de las ocasiones para exteriores, se recomienda un asesoramiento técnico contando con especialistas de la materia [MILLS, 1976].



Fig. 1.31. Cristina Iglesias: a) Sin Título (1988). Cristal, hierro, cemento y chapa de cobre (<http://www.museoreinasofia.es/coleccion/obra/sin-titulo-216> Acceso: 2-10-2013); b) Sin título (Venecia II) (1993). Fibrocemento, hierro y vidrio ámbar; c) Sin título (1990). Fibrocemento, aluminio y vidrio rojo (<http://www.periodistadigital.com/guiacultural/ocio-y-cultura/2013/02/05/lo-que-hace-y-lo-que-quiere-decir-la-escultora-cristina-iglesias-reina-sofia.html> Acceso: 10-2-2013)

De la escultura de hormigón labrado u obtenida por moldeo destaca su carácter pastoso, su lento fraguado, así como su áspero y fuerte aspecto, que facilitan que multitud de formas puedan ser moldeadas consiguiendo acabados muy variados en textura y color, simplemente modificando sus componentes: arena, grava, cemento y

aditivos (figura 1.32 a) [MOLINA, 1996; PERALBO y DURÁN, 2005: 12]. Es frecuente encontrarlo en combinación con otros materiales (figura 1.32 b).



Fig. 1.32. a) Peter Fischli. Concrete Landscape (2009). Hormigón vaciado (<http://www.museoreinasofia.es/coleccion/obra/untitled-concrete-landscape-sin-titulo-paisaje-hormigon> Acceso: 1-10-2012); b) Jan Fabre. Habitación de bolsitas de té (1979). Caja de madera, resina, arcilla, bolsitas de té, cemento e instalación eléctrica (<http://www.museoreinasofia.es/coleccion/obra/theezakjes-kamer-habitacion-bolsitas> Acceso: 2-11-2012)

Su coloración natural es gris, pero se puede añadir hasta un 10% de pigmentos resistentes a la cal durante la mezcla del cemento con los áridos, incluso puede ser acabado con pintura, esmalte, mosaicos u otro tipo de fragmentos pétreos [BAUDRY, 2005: 97, 353]. Las pinturas acrílicas o las vinílicas son las que mejor se adaptan sobre superficies de morteros de cemento. La alcalinidad de la superficie del mortero no las hace compatibles con materiales ácidos como el óleo, en este caso habría que aplicar una imprimación que proteja a la técnica de la superficie alcalina, pues pueden sufrir una reacción de saponificación. Respecto a la impermeabilidad, los acrílicos son más permeables que los óleos, lo que los hace más adecuados para este tipo de obras [SMITH, 1991: 241]. Dentro de las pinturas minerales, Laubsch [1979: 40-42] propone las pinturas a la cal, las pinturas de cemento y las de silicato por presentar gran adhesión a las superficies de cemento. Se ha experimentado con pintura a la caseína

(técnica alcalina) sobre mortero de cemento, aunque en todos los casos puede dañarse por acción de las eflorescencias que pueda generar el soporte [DOERNER, 1986: 266]. Respecto a la encáustica sobre superficies de cemento, Acosta [1996: 314] realiza una investigación experimentando con varias combinaciones y sometiéndolas a envejecimientos acelerados resultando en una mejora en la protección superficial ante la contaminación y agentes ambientales. Respecto a la aplicación de pinturas sintéticas en dispersión, la superficie debe estar seca y tratada previamente (con fluato). Max Doerner [1986: 143] indica que el hormigón fresco debería fluatizarse antes de pintarlo para evitar el levantamiento de la capa de pintura por las eflorescencias salinas. La fluatización consiste en la neutralización y aislamiento de la superficie de fondos con cal y cemento que se realiza con sales del ácido fluosilícico transformando parte de la cal en fluoruro cálcico insoluble y precipitando ácido silícico lo que reduce el poder absorbente del revoque. Las pinturas al silicato (ésteres de silicio), como el silicato de etilo con pigmentos, se han probado sobre superficies de cemento considerándose una alternativa con acción aglutinante no pelicular sino cementante [MAYER, 1993: 403-409]. La experimentación artísticas no tiene límites (figura 1.33), aun así, en algunos manuales se recogen muestrarios para acabados de cemento empleando distintas formulaciones, manejando materiales como el acetato de polivinilo, acrílico, esmaltes, ceras, barniz de poliuretano, goma laca, resina de poliéster, tintes, pasta de grafito, etc. [PLOWMAN, 2007: 229-243]. En el mercado se ofrecen multitud de sintéticos preparados para superficies de cemento y adecuados según la ubicación de la pieza. En muchos casos, según su ubicación final o acabado deseado, es conveniente aplicar una imprimación previa y una capa protectora tras la aplicación de la pintura.



Fig. 1.33. a) J. Dubuffet. *Jardin d'émail*. (1974). Hormigón y epoxi reforzados con fibra de vidrio y pintura de poliuretano (<http://www.kmm.nl/object/KM%20117.265/Jardin-d%25C3%25A9mail?lang=en> Acceso: 1-3-2013); b) B. Reigate. *Sin título* (2011). Cemento y pigmentos con aceite (<http://artsy.net/artwork/barry-reigate-untitled-sculpture-equation-1> Acceso: 18-12-2013); c) P. Golia. *Viceversa*. Bienal de Venecia (2013). Hormigón con polvo de oro y cobre incrustados.

Los pigmentos de plomo y cobre, el blanco de zinc, algunos negros de carbono y los óxidos rojos impuros debilitan la masa. Algunos pigmentos recomendados para su uso en masa son el amarillo Marte, ocre, siena natural, azul ultramar o cobalto, óxidos puros, sombras y sienas. Con fines industriales se emplean también colorantes como anilinas [MAYER, 1993: 636-637].

Los acabados del mortero pueden ser múltiples (figura 1.34), los comerciales más empleados son el martelinado, cepillado, devastado, retardado superficial, partido, flameado o quemado, raspado, esmerilado, lavado y pulido [CEMEX MÉXICO, 2004].



Fig. 1.34. a) Ejemplos de distintas calidades en los acabados según el tipo de molde empleado [MIDGLEY, 1985]; b) Aplicación de un ácido para generar textura. Fotografía de Jesús Uriarte. Caja de Ahorros de Asturias (1990): *Elogio del Horizonte* una obra de Eduardo Chillida.

Cada vez son más los artistas que se atreven a experimentar con nuevos materiales en sus obras, no siempre proponiendo los más idóneos para un determinado entorno, bien sea por ausencia de asesoramiento técnico, porque se primen cuestiones estéticas por encima de la conservación, o bien por la intención efímera de que la naturaleza y el tiempo modelen la obra.

1.2. CRITERIOS DE CONSERVACIÓN - RESTAURACIÓN DE ESCULTURAS DE MORTERO U HORMIGÓN DE CEMENTO PÓRTLAND

Los términos conservación y restauración han sido conceptos cambiantes a lo largo de la historia, dependiendo de las épocas y autores. Uno de los teóricos más reconocidos de esta disciplina, Cesare Brandi, en su *“Teoría del Restauro”* [1988: 23-27] define la Restauración como *“la intervención encaminada a devolver al objeto su eficiencia, es decir, su unidad potencial, su integridad absoluta”*.

Desde mediados del siglo XX, se han realizado frecuentes encuentros y reuniones internacionales de expertos para definir y concretar las bases de la conservación-restauración del patrimonio quedando recogidas las conclusiones en cartas o documentos similares. Uno de estos primeros documentos es la Carta de Venecia de 1964 [ICOMOS, 1965] que en su Artículo 2 indica que *“la conservación y restauración de monumentos constituye una disciplina que abarca todas las ciencias y todas las técnicas que puedan contribuir al estudio y la salvaguarda del patrimonio monumental”*.

Más recientemente, Ignacio González-Varas [2000: 104-113] desglosa estos conceptos incluyéndolos dentro del término “intervenciones” que concreta del siguiente modo:

- a. *“Métodos indirectos: operaciones cuya finalidad es prolongar y mantener el mayor tiempo posible los materiales de los que está constituido el objeto”*. Esto implicaría el análisis de deterioros y adecuación de la obra según los resultados de controles ambientales, mantenimiento, etc. (Conservación Preventiva) *“...con el fin de retrasar o impedir la intervención sobre la obra...”*.

- b. *“Métodos directos: operaciones directas sobre la obra con el objetivo de corregir daños y alteraciones pero respetando su autenticidad”*. Varas lo subdivide en dos tipos de intervenciones:

De conservación: centrado en el soporte del objeto que tienen el objetivo de mantener y reparar la estructura material.

De restauración: con el fin de restituir o mejora de la legibilidad de la imagen y el restablecimiento de su unidad potencial, si esta se hubiera deteriorado o perdido”.

González-Varas incluye la intervención de consolidación dentro de las intervenciones directas de conservación.

Otro teórico, Salvador Muñoz Viñas [2003: 18-24], distingue entre los siguientes conceptos:

- a. *Preservación o conservación ambiental o indirecta*: actividad centrada en la adecuación de las condiciones ambientales para mantener estos objetos en su estado actual.
- b. *Conservación o conservación directa*: proceso técnico que reduce la velocidad del deterioro en el objeto interviniendo directamente sobre él, sin que se alteren los rasgos perceptibles.
- c. *Restauración*: actividad técnica sobre la obra que facilita su lectura simbólica e historiográfica.

Los criterios generales de intervención para la conservación de bienes culturales también se traducen en recomendaciones aportadas por centros internacionales como el ICOMOS o el ICCROM y recogidas en distintas Cartas Internacionales de Restauración del Patrimonio (Carta del Restauro de 1987, Carta de

Cracovia de 2000), recomendaciones del Instituto de Patrimonio Cultural Español [MACARRÓN, 1998], en la Ley 16/1985 de Patrimonio Histórico Español³, así como en la reflexión de diversos autores como R. Villegas et al. [2000], A.M. Macarrón [1995: 199], M.J. Martínez Justicia [1996; 2008: 27], entre otros, por lo que no solo estamos ante una cuestión técnica, sino también ante una acción crítica que requiere de conocimiento y formación específica sujeta a unos principios éticos fundamentales:

- a. La línea básica es la prevención del deterioro, para ello, es necesario centrarse en la planificación, investigación, aplicación y divulgación de intervenciones de conservación preventiva, actuando sobre los factores de deterioro para erradicarlos o minimizarlos, anteponiendo la conservación a la restauración.
- b. En casos más graves de deterioro, además, se aplicarán intervenciones más drásticas de conservación curativa y restauración respetando los principios que se citan a continuación.
- c. Plantear un diagnóstico previo de carácter interdisciplinar analizando causas, agentes y mecanismos de deterioro, recogiendo toda la documentación de la obra (planimétrica e histórico-artística y técnica) que se reflejará en un informe.
- d. Rechazar tratamientos demasiado intervencionistas, actuando solo hasta donde sea estrictamente necesario bajo el principio de mínima intervención, evitando eliminaciones sistemáticas de adiciones o pátinas históricas. En caso de su eliminación, porque degraden física o estéticamente el original, se justificará y documentará, dejando un testigo de lo eliminado y respetando los valores documentales originales. En caso de reintegraciones será siempre necesario el máximo respeto al original siendo discernibles, ciñéndose a la laguna o evitando añadidos innecesarios, si esta queda integrada en el conjunto, con el fin de rechazar interpretaciones y falsificaciones, manteniendo la unidad de la obra.
- e. Se utilizarán productos y métodos que no alteren las propiedades físico-químicas de los materiales, ni la estética de la obra, realizando las pruebas

³ Ley 16/1985, de 25 de junio, del Patrimonio Histórico Español. B.O.E., nº 155, 29 de junio de 1985

previas pertinentes. Se emplearán materiales con suficientes garantías de eficacia, durabilidad y estabilidad en el tiempo, probadas y contrastadas con anterioridad, compatibles con el original y reversibles.

- f. Toda la documentación generada del estudio e intervención se detallará en un informe previo y uno final.
- g. La obra será mantenida en su ubicación original siempre que reúna las condiciones apropiadas. En caso contrario, o si no se han podido subsanar los problemas ambientales que provocaban los desperfectos, se podría trasladar a un entorno más adecuado.
- h. Se deberá establecer un programa de mantenimiento y conservación preventiva con rutinas de control y seguimiento de las obras restauradas para asegurar su perfecta conservación, al igual que se recoge en la Carta de 1987.
- i. Las intervenciones sobre bienes culturales tienen que ser realizadas por personal cualificado fomentando la formación de los encargados de su mantenimiento, siendo estos conscientes de sus propias capacidades y limitaciones a fin de no acometer intervenciones no deseables y contando con colaboraciones interdisciplinares que faciliten la investigación y conocimiento del bien cultural con rigurosidad.

En el caso particular de la intervención de bienes culturales de hormigón armado, se ha desarrollado escasa documentación. A continuación se relaciona la ligada a propuestas centradas en la conservación-restauración de geomateriales (Carta de Venecia de 1968, R. Villegas et al. [2000; 2003], R. Esbert et al. [1997; 2003], R. Fort [2012]):

Cualquier material o actuación sobre el patrimonio va a modificar su relación con el ambiente, pudiendo verse alterado su comportamiento futuro o las propiedades petrofísicas del soporte. En el caso particular de los geomateriales se requiere siempre una experimentación previa para conocer su interacción, puesto que multitud de experiencias y estudios previos muestran que comportamientos obtenidos con un producto de tratamiento que presente unas

garantías mínimas de aplicación sobre un determinado tipo de geomaterial no pueden extrapolarse a otras variedades sin cometer errores considerables. En el caso particular en el que se vayan a probar técnicas o productos nuevos es imprescindible llevar a cabo una investigación previa específica recurriendo a los ensayos acelerados de laboratorio para determinar su afinidad con el material y comportamiento ante el medioambiente, teniendo en cuenta que las condiciones particulares que afectan a cada obra (climáticas, de uso, etc.) son muy diferentes. Del mismo modo, la obra puede estar compuesta por materiales de distinta naturaleza que interactúan o varían de composición o estado de conservación según la orientación o circunstancias particulares del bien. Incluso, a pesar del gran número de productos que ofrece el mercado para intervención de estos materiales no contamos con la suficiente experiencia en cuanto a resultados a medio y largo plazo. Por todo ello, es necesario evaluar previamente la eficacia e idoneidad de estos materiales para cada circunstancia particular.

La evaluación se centrará en conocer la compatibilidad de estos productos y de la metodología de aplicación con los materiales que conforman el bien cultural, comprobando si el tratamiento propuesto es eficaz para el objetivo que se persigue. Además, por medio de ensayos de alteración acelerada se puede conocer la durabilidad o resistencia del tratamiento aplicado a los procesos de deterioro presentes en el entorno de la obra.

El tratamiento aplicado no debe modificar las propiedades petrofísicas del material sobre el que se aplique, ni disminuir su valor estético, ni favorecer patologías no presentes anteriormente. Del mismo modo, la durabilidad en el entorno donde está ubicado es un factor determinante para su elección.

En el caso particular de las esculturas realizadas en mortero u hormigón de cemento, por su reciente creación, son consideradas obras de arte contemporáneo, por lo que además de los criterios expuestos, se deben tener en cuenta los propios de este tipo de patrimonio, que aunque todavía en debate, plantean y recogen autores como:

M. Bulcourt [1986], H. Althöfer [1993], A.M. Macarrón y González [1999], P. Sedano [2001], E. Ruíz de Arcaute [2001], L. Righi [2006], R. Llamas [2006, 2009, 2013 a-c], A. García [2009], J.C. Moreira [2010], M. Rotaeche [2011], Chiantore y Rava, [2012], Considine et al., [2012], y se contemplan dentro de la Ley de Propiedad Intelectual (2014)⁴ que expone los fundamentos legales del derecho de autor en nuestro país. A continuación se muestran los aspectos más reseñables:

Este tipo de obras presentan características particulares respecto a su formato, estructura, técnicas y materiales: son de factura reciente y, en ocasiones, experimentales, buscando nuevos resultados plásticos; se emplean mezclas de materiales, dosificaciones y/o aditivos, a veces incompatibles o que favorecen un deterioro temprano (pueden no seguir recomendaciones técnicas) o efímeros (poco estables o de baja calidad). Para poder preservar este tipo de obras, prolongando su conservación, además del estudio riguroso desde un punto de vista formal y técnico, es preciso analizar su composición y estructura previendo qué factores del entorno le afectan y de qué manera influyen en su envejecimiento, así como realizar probetas o facsímiles de la obra para ajustar o validar determinados tratamientos o técnicas de restauración.

Del mismo modo, es prioritario respetar la intencionalidad artística que varía notablemente de un artista a otro, según incida más en aspectos formales y experimentales, o se implique en los momentos sociales e intelectuales de la época en la que vive, creando obras dentro de las filosofías imperantes. En ocasiones, el artista se limita a proyectar la obra, ejecutándose sin su participación, pudiendo llegar a perder valor como objeto material a favor de la idea o concepto. En estos casos, el objetivo de la conservación-restauración no solo es conservar la materialidad o estética, sino devolver a la obra su concepto, salvaguardando el discurso artístico original, su relación con el espacio expositivo, respetando la barrera entre lo material y lo inmaterial, así

⁴ Ley 21/2014, de 4 de noviembre, por la que se modifica el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, aprobado por Real Decreto Legislativo 1/1996, de 12 de abril, y la Ley 1/2000, de 7 de enero, de Enjuiciamiento Civil. B.O.E, nº 268, 5 de noviembre de 2014.

como su evolución y redefinición a lo largo del tiempo. Para establecer la intervención de este tipo de piezas se emplean herramientas como la entrevista de artista, con la que además de completar la información existente de la obra, se recoge y tiene en cuenta la opinión del artista ante la perspectiva de una intervención de conservación y/o restauración de su obra.

Desde el ámbito de la conservación-restauración, cada intervención debe abordarse como única, además, en el caso particular del arte actual, se evalúa este juego entre materialidad e idea; no tiene sentido conservar la materia sin concepto cuando este sea la esencia o parte de la identidad de la obra. Para poder afrontar estas intervenciones es necesario aproximarse con una visión diversificada y un conocimiento profundo de la obra, para documentar y preservar la intención del artista, valorando si se puede considerar e intervenir con criterios propios del patrimonio tradicional o requiere, además, un análisis ideológico particular por el que pueda ser preciso ajustar el planteamiento de intervención.

1.3. EL CEMENTO PÓRTLAND

1.3.1. DEFINICIÓN

El cemento Pórtland (CP) es un conglomerante hidráulico, es decir, un material inorgánico finamente dividido que, amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece en virtud de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua (UNE-EN 197-1:2011). Está constituido por una mezcla de clínker, sulfato cálcico (regulador de fraguado), que suele ser yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (otras fases deshidratadas pueden estar presentes), y frecuentemente por adiciones.

1.3.2. OBTENCIÓN Y MINERALOGÍA DEL CEMENTO PÓRTLAND

El clínker de cemento Pórtland se obtiene por calcinación a altas temperaturas (hasta 1500°C) de una mezcla de minerales calizos (aportadores de CaO) y arcillosos (aportadores de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) convenientemente dosificada, molida y homogeneizada. Las reacciones de clinkerización consisten en la combinación del óxido básico (CaO) con los óxidos ácidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), y finalizan cuando todo el CaO se consume. El clínker de cemento Pórtland (CP) está compuesto por diferentes fases, siendo las mayoritarias los silicatos cálcicos, aluminato tricálcico y la fase ferrítica, además, y en mucha menor proporción, contiene CaO libre, MgO y sulfatos de Na, K y Ca. En la tabla 1.2 se muestran los porcentajes de las fases principales.

Tabla 1.2. Porcentajes en peso de las principales fases del clinker de cemento Pórtland

Nombre	Nomenclatura	Formula química	Porcentaje en peso
Silicato tricálcico (alita)	C ₃ S	3CaO·SiO ₂	50-70
Silicato bicálcico (belita)	C ₂ S	2CaO·SiO ₂	15-30
Aluminato tricálcico	C ₃ A	3CaO·Al ₂ O ₃	5-10
Fase ferrítica	C ₄ AF	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	5-15

Notación especial de la química de los cementos. C= CaO; S=SiO₂; A=Al₂O₃; F= Fe₂O₃

Silicato tricálcico (3CaO·SiO₂ (C₃S))

El silicato tricálcico (alita) es el más importante de los constituyentes del clinker de CP, representando entre el 50-70% en peso de su composición. El C₃S reacciona relativamente rápido con el agua, y en un CP normal es el principal responsable del desarrollo de resistencias a 28 días (edad de referencia establecida por la normativa UNE-EN 197-1:2011 para clasificar cementos). Su estructura está compuesta por tetraedros de SiO₄⁴⁻ unidos entre sí por iones Ca²⁺ coordinados también con iones oxígeno no ligados al Si. Su composición y estructura (cristaliza en diferentes polimorfos: triclinico, monoclinico y romboédrico) se ve afectada por la incorporación de iones, especialmente Mg²⁺, Al³⁺ y Fe³⁺ [TAYLOR, 1990].

Silicato bicálcico (2CaO·SiO₂ (C₂S))

El silicato bicálcico (belita) constituye entre el 15-30% del clinker del CP. Su reacción con el agua es más lenta que la del C₃S, y contribuye muy levemente a las resistencias desarrolladas durante los primeros 28 días. A edades superiores su contribución es mayor, de tal forma que a un año, las resistencias desarrolladas tanto por el C₃S como por el C₂S son prácticamente iguales. La belita puede cristalizar en

cinco fases polimórficas: α , α_L' , α_H' , β y γ . La fase β es la más comúnmente encontrada en clínkeres industriales [TAYLOR, 1990]; es metaestable a temperatura ambiente y, sin embargo, se estabiliza por la incorporación de iones a su estructura y enfriamiento rápido.

Aluminato tricálcico ($3CaO \cdot Al_2O_3$ (C_3A)) y fase ferrítica ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (C_4AF))

Esta fase comprende entre el 5-10% del clinker de CP. Reacciona rápidamente con el agua pudiendo causar un rápido fraguado si no hay un agente regulador, normalmente se usa el yeso. El C_3A mejora notablemente la resistencia inicial del cemento.

En clínkeres con bajos contenidos en álcalis y con una relación Al_2O_3/Fe_2O_3 entre 1-3 cristaliza mayoritariamente en la forma cúbica. La fase ortorrómbica está presente, de forma mayoritaria, en clínkeres con alto contenido en álcalis y con relaciones Na/K variables.

Un clinker de cemento Pórtland se compone de entre un 5-15% de fase ferrítica. La fase ferrítica está formada por un ferritoaluminato tetracálcico cuya estructura dependerá de la relación Al/Fe (solución sólida de aluminato cálcico (C_2A) y ferrito cálcico (C_2F)). Los átomos de Al y Fe están distribuidos entre entornos octaédricos y tetraédricos. La fracción de aluminios situados en sitios tetraédricos disminuye con la temperatura [TAYLOR, 1990].

Tras su fabricación, el clinker se muele muy finamente con el regulador de fraguado (yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)), y en su caso, con adiciones, lo que constituye el cemento Pórtland.

1.3.3. HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PÓRTLAND

El cemento al mezclarse con agua experimenta una serie de reacciones de disolución/precipitación en las que la pasta de cemento va perdiendo plasticidad (durante un período de tiempo más o menos largo la pasta está en un estado plástico que permite su manipulación y puesta en obra) y adquiriendo rigidez, es decir, fragua para posteriormente adquirir resistencias mecánicas.

Los procesos de hidratación del CP son complejos debido a la presencia de sus diferentes fases (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , yeso). La hidratación de la alita y belita da lugar a portlandita ($Ca(OH)_2$; CH) y a un silicato cálcico hidratado no estequiométrico (gel C-S-H; $C=CaO$, $S=SiO_2$ y $H=H_2O$) (ecuaciones 1.1 y 1.2) que es el producto mayoritario y el que confiere la mayor parte de las resistencias mecánicas y la durabilidad al producto acabado.



El aluminato tricálcico reacciona con el regulador de fraguado, el yeso, formando etringita ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$; AFt) (ecuación 1.3). Cuando el yeso se consume, la etringita empieza a reaccionar con los aluminatos restantes para formar monosulfoaluminato cálcico hidratado ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$; AFm) (ecuación 1.4).



La hidratación del ferroaluminato tetracálcico es análoga a la del aluminato tricálcico: el Al en la etringita y en el monosulfoaluminato cálcico hidratado puede ser reemplazado parcialmente por Fe.

Las reacciones que se producen con el agua son exotérmicas y suceden de forma paralela y sucesiva. En la figura 1.35 se muestra la relación del calor desprendido con el tiempo de hidratación señalando las diferentes etapas que se suceden.

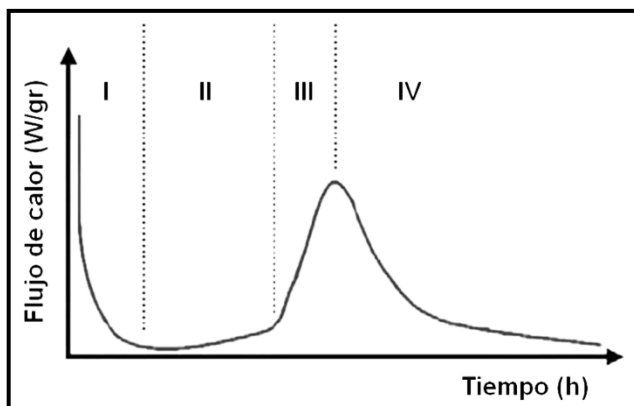


Fig. 1.35. Calor de hidratación del cemento Portland [GARTNER et al., 2002]

Los primeros minutos de la hidratación (Etapa I) corresponden a una rápida disolución de los iones, fundamentalmente del C_3S , el C_3A y el yeso. El C_3A reacciona inmediatamente con el agua y el sulfato cálcico para formar la etringita (AFt) alrededor de los granos de cemento, según la ecuación 1.3 [BYE, 1999].

A continuación, en la etapa II, denominada periodo de inducción, se produce un bajo desprendimiento de calor. La concentración de iones Ca^{2+} aumenta y la portlandita y el gel C-S-H (*“outer product”*) empiezan a formarse (ecuación 1.1). Mientras la etringita ya formada comienza a crecer lentamente en forma de agujas [TAYLOR, 1990].

Durante la etapa III o periodo de aceleración se produce el fraguado y la principal reacción en esta etapa es la hidratación del C_3S y la rápida formación del gel C-S-H (“*outer product*”) y de la portlandita (ecuación 1.1). También se produce la hidratación del C_2S pero en menor medida (ecuación 1.2). Al final del periodo de aceleración se empieza a formar el “*inner product*” C-S-H [BENSTED, 2002].

Finalmente, en la etapa IV o periodo de postaceleración la concentración de iones sulfato es baja y el C_3A , que pudiera quedar restante, reaccionaría con la fase AFt para formar la fase AFm (monosulfoaluminato) (ecuación 1.4). Los silicatos seguirán formando el “*inner*” C-S-H [BYE, 1999].

1.3.4. TIPOS DE CEMENTO PÓRTLAND

Los cementos comunes están regulados por la norma UNE-EN 197-1:2011 que establece los tipos de cementos según sus componentes (tabla 1.3) y las clases resistentes (tabla 1.4). El número que identifica la clase corresponde a la resistencia mínima a compresión (N/mm^2) que han de tener las probetas de un mortero normalizado tras 28 días de curado está también normalizado (UNE-EN 196-1:2005). Además, existen otros cementos como el de aluminato de calcio (UNE-EN 14647:2006), de albañilería (UNE-EN 413-1:2011), de muy bajo calor de hidratación (UNE-EN 14216:2005), etc.

Tabla 1.3. Composición de los 27 cementos comunes (UNE-EN 197-1:2011)

TIPOS PRINCIPALES	DESIGNACIÓN Y DENOMINACIÓN DE LOS 27 CEMENTOS COMUNES		COMPOSICIÓN (PROPORCIÓN EN MASA ^{a)})										COMPONENTES MINORITARIOS ADICIONALES	
			COMPONENTES PRINCIPALES											
			CLÍNKER	ESCORIA DE HORNO ALTO	HUMO DE SÍLICE	PUZOLANAS		CENIZA VOLANTE		ESQUISTO CALCINADO	CALIZAS			
						NATURAL	NATURAL CALCINADA	SÍLICEA	CALCÁREA					
K	S	D ^b	P	Q	V	E	T	L	LL					
CEM I	C.P	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
	C.P. con escoria	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
	C.P. con escoria	CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5		
	C.P. con humo de Si	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	0-5		
	C.P. con puzolana	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5		
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5		
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5		
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5		
	C.P. con ceniza volante	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5		
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5		
CEM II/A-W		80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5			
CEM II/B-W		65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5			
CEM II	C.P. con esquist calcinado	CEM II/ A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5		
	C.P. con esquist calcinado	CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5		
	C.P. con caliza	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5	
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5	
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5	
	C.P. con caliza	CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5	
	C.P. con puzolana	CEM II/A-M	80-88	<-----12-20----->								0-5		
	C.P. con puzolana	CEM II/B-M	65-79	<-----21-35----->								0-5		
	CEM III	Cemento de horno alto	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
			CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM III/C			5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM IV	Cemento Puzolánico ^c	CEM IV/A	65-89	-	<-----11-35----->					-	-	-	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	<-----36-55----->					-	-	-	0-5	
CEM V	Cemento Compuesto ^c	CEM V/A	40-64	18-30	-	<-----18-30----->				-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-49	-	<-----31-49----->				-	-	-	0-5	

^a Los valores de la tabla se refieren a la suma de los componentes principales y minoritarios adicionales.

^b La proporción de humo de sílice está limitada al 10%

^c En los cementos Pórtland compuestos CEM II/A-M y CEM II/B-M, en los cementos puzolánicos CEM IV/A y CEM IV/B y en los cementos compuestos CEM V/A y CEM V/B, los componentes principales diferentes del clíinker se deben declarar en la designación del cemento.

Tabla 1.4. Prescripciones mecánicas y físicas de los cementos comunes (UNE-EN 197-1:2011)

CLASE DE RESISTENCIA	RESISTENCIA A COMPRESIÓN				Tiempo de principio de fraguado	Estabilidad de volumen (expansión)
	Resistencia inicial		Resistencia nominal			
	2 días	7 días	28 días			
32,5 L ^a	-	≥ 12,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
32,5 N	-	≥ 16,0				
32,5 R	≥ 10,0	-	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60	
42,5 L ^a	-	≥ 16,0				
42,5 N	≥ 10,0	-				
42,5 R	≥ 20,0	-	≥ 52,5	-	≥ 45	
52,5 L ^a	≥ 10,0	-				
52,5 N	≥ 20,0	-				
52,5 R	≥ 30,0	-				
^a Clase de resistencia solo definida para los cementos CEM III						

1.3.5. MORTEROS Y HORMIGONES DE CEMENTO PÓRTLAND

El cemento no es un producto acabado sino el ligante de morteros y hormigones. Estos materiales se elaboran dosificando y mezclando adecuadamente cemento (con sus adiciones), áridos (finos (morteros); gruesos (hormigones)), agua y, en ocasiones, aditivos. Las propiedades de morteros y hormigones dependen de diversos factores, entre los que cabe destacar:

- El tipo y finura del cemento.
- La dosificación cemento/árido y agua /cemento
- Las características y granulometría del árido
- Las condiciones (tiempo, humedad y temperatura) de curado
- El tipo y dosificación de aditivo

Tal y como se ha expuesto en el apartado anterior, existen distintos tipos de cementos, por lo que la elección de los mismos se hará en función de las prestaciones que se demanden y del medio en que se vaya a ubicar la estructura. La instrucción para la recepción de cementos RC-08 en su Anejo 8 contiene una serie de recomendaciones de uso para la elaboración de hormigones estructurales (en función de sus aplicaciones (hormigón en masa, para cimentaciones, obras portuarias, firmes de carreteras, presas, etc.), circunstancias de hormigonado (tiempo frío, cálido, etc.) o clases de exposición (ataque por sulfatos o cloruros)), no estructurales y morteros de albañilería.

En términos generales, es preciso resaltar que al aumentar la superficie específica de un cemento aumenta su reactividad y, por tanto, las resistencias a primeras edades.

Los áridos (UNE-EN 13139: 2003) no toman parte activa en el fraguado y endurecimiento del mortero u hormigón, aunque, según su naturaleza y origen, le confieren resistencia y durabilidad. Los áridos de mina o machaqueo normalmente son de naturaleza silíceo (aunque pueden contener restos arcillosos) y presentan forma angulosa, lo que favorece una buena adhesión con el conglomerante y, por tanto, una mayor resistencia. Los áridos de trituración artificial procedentes de rocas, vidrios, materiales reciclados de construcciones, residuos industriales, etc., presentan la misma forma angular, aunque pueden contener polvo, demandando mayor cantidad de agua en su amasado. Los áridos de río y playa suelen ser de carácter silíceo, diferenciándose en que los de río suelen estar lavados y tienen forma redondeada, facilitando su trabajabilidad, y los procedentes de la playa contienen sales alcalinas. Con frecuencia se mezclan tamaños de áridos distintos para obtener el mínimo de huecos posible, lo ideal sería contar con un 60% granos gruesos junto con un 40% de granos finos. La granulometría del árido influye sobre la compacidad, la impermeabilidad y la resistencia mecánica del mortero u hormigón. Desde el punto de vista de su durabilidad en medios agresivos, deben preferirse los áridos de tipo silíceo (gravas y arenas de río o cantera) y los que provienen de machaqueo de rocas volcánicas o de calizas sólidas o densas.

En cuanto al agua de amasado se ha de emplear la mínima cantidad posible para obtener un material de trabajabilidad adecuada; menores relaciones agua/cemento dan lugar a materiales menos porosos, más resistentes y durables. A su vez, el curado presenta mejores resultados con alta humedad relativa, lo que favorece las reacciones de hidratación del cemento y evita la evaporación temprana del agua de amasado con la consiguiente retracción y pérdida de resistencias.

Los aditivos son materiales naturales o artificiales que añadidos al cemento, antes o durante la mezcla del mortero u hormigón en una proporción inferior al 5%, aportan determinadas propiedades. La designación de los aditivos y su definición figura en la norma UNE-EN 934-2:2010 + A1:2012. A continuación se citan los más comunes:

- Aireantes: introducen pequeñas burbujas de aire (entre 10 y 500 micras) durante el amasado que actúan como lubricante del mortero y del hormigón fresco protegiéndolos del efecto de las heladas.
- Plastificante: incrementa la docilidad de morteros y hormigones en estado fresco mediante la dispersión temporal de las partículas de cemento, aumentando su plasticidad y reduciendo la relación agua/cemento, favoreciendo un incremento de la resistencia mecánica y la durabilidad.
- Retardantes o retardadores: retrasan el tiempo de fraguado del cemento prolongando el período de trabajabilidad del mortero u hormigón, efecto contrario del que producen los acelerantes.
- Hidrofugantes: ácidos grasos saturados o insaturados que reducen la absorción de agua a baja presión a través de los capilares del mortero (hormigón) endurecido.
- Anticongelantes: evitan la congelación del agua en superficie e interior de los poros.
- Retenedores de agua: impiden que el agua se evapore con demasiada celeridad, reduciendo la tendencia a la exudación en caso de empleo de granulometrías incorrectas o carencia de finos.

- Resinas: ligantes orgánicos poliméricos que aportan elasticidad, impermeabilidad y adherencia química.
- Otros: expansivos, colorantes, inhibidores de corrosión, etc.

Actualmente se fabrican (dosifican) morteros y hormigones con propiedades de resistencia y durabilidad a la medida del cliente y de las necesidades de la obra [RODRÍGUEZ, 2003; CARNEADO, 2009)], por lo que dentro de nuestro patrimonio podemos encontrar multitud de mezclas, incluso con aditivos que el artista incluye buscando un fin concreto, generalmente estético (La Norma UNE-EN 998-2:2012 diferencia entre morteros diseñados (composición elegida por el fabricante para obtener determinadas prestaciones) y de receta (composición predeterminada (prescrita)) [RODRÍGUEZ, 2003; RUBIO, 2007].

1.4. PROCESOS DE DETERIORO EN MORTERO U HORMIGÓN DE CEMENTO PÓRTLAND

El término *durabilidad* se emplea para indicar la capacidad del hormigón o mortero para cumplir adecuadamente las funciones para las que fue diseñado, al menos a lo largo de la vida prevista de la estructura. Son materiales durables si se diseñan, producen y mantienen adecuadamente, sin embargo, la experiencia indica que es necesario reparar una buena parte de las estructuras que con ellos se elaboran, lo que sugiere la existencia de fallos al diseñar o procesar los materiales, o al diseñar y ejecutar las estructuras [ACI, 1997 a y b]. En cuanto al diseño de un material durable son al menos 3 los criterios a considerar - resistencia mecánica, permeabilidad y resistencia a la fisuración - [SHAH et al., 2000]. El primero de ellos, la resistencia, depende en gran medida de la relación agua/cemento; la permeabilidad está relacionada con el contenido total de agua en la mezcla, y la fisuración a edades tempranas depende de la finura y la composición química del propio cemento. Dado que hormigones y morteros son materiales porosos y permeables, expuestos a la intemperie, en contacto con suelos, aguas subterráneas, etc., de distinta composición y agresividad, en su diseño ha de preverse, no solo su capacidad resistente, sino también su comportamiento durable en las condiciones de exposición de la obra. Por consiguiente, se han de seleccionar adecuadamente los materiales, tener en cuenta el ambiente en el que se va a poner en uso y aplicar buenas prácticas en la elaboración y curado de morteros y hormigones.

En arquitectura encontramos múltiples deterioros que, generalmente se visualizan en forma de fisuras, disyunciones o disgregaciones y que pueden encontrar su origen en diversos factores de deterioro (figura 1.36) [BASHEER et al., 1996; COURARD et al., 2012].

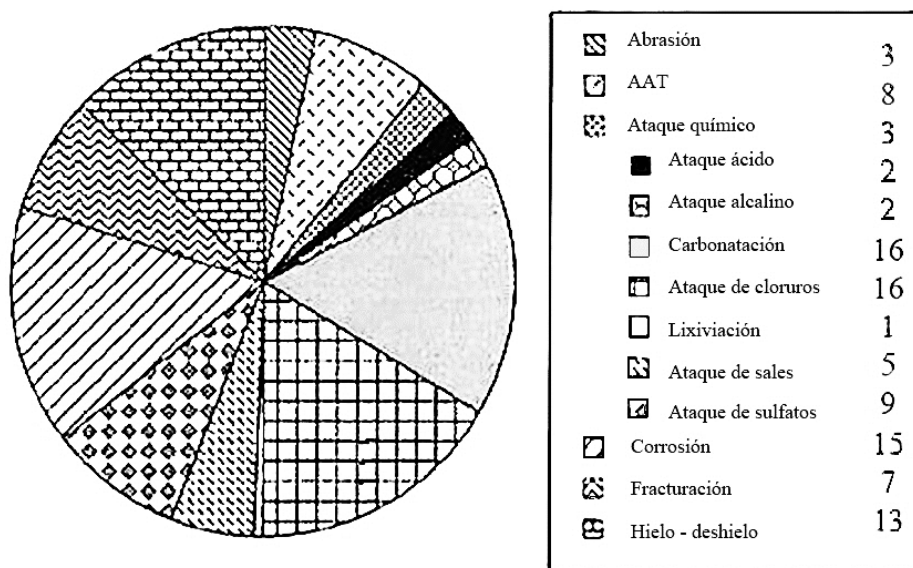


Fig. 1.36. Porcentajes asignados a la contribución de varios mecanismos que afectan a la durabilidad del cemento [BASHEER et al., 1996]

En el caso particular de las esculturas de cemento encontramos ejemplos, principalmente en pequeño o medio formato, que forman parte de colecciones públicas o privadas, pero que se mantienen en condiciones bastante estables. El mayor conflicto se genera, normalmente, en piezas localizadas en exterior, de grandes dimensiones, ubicadas especialmente en ambientes agresivos para los que ese tipo de obra no ha sido diseñada. También son frecuentes los ejemplos de morteros de reparación de cemento Pórtland (en patrimonio histórico) deteriorados por carbonatación y lixiviación de sus componentes (principalmente de la portlandita) que favorecen la degradación de este patrimonio [PUERTAS et al., 1994].

Diversos autores [MEHTA, 1983; CANMET/ACI, 1987-2006; PUERTAS et al., 1989; SANJUÁN, 1991: 21; NEVILLE, 1995; GRATTAN-BELLEW, 1996; MINGARRO, 1996; SKALNY y MARCHAND, 1999; COBO, 2001; SKALNY et al., 2002; ALEXANDER, 2005; GONZÁLEZ y MIRANDA, 2007] exponen las causas de deterioro más comunes de materiales en base cemento, tanto intrínsecas (relacionadas con las características del

mortero u hormigón y ejecución (elaboración y mantenimiento)), como extrínsecas (factores ambientales).

A continuación se detallan las principales causas químicas y físicas (figuras 1.37 y 1.38 respectivamente) del deterioro en morteros y hormigones de cemento Pórtland y los efectos que aquellas producen.

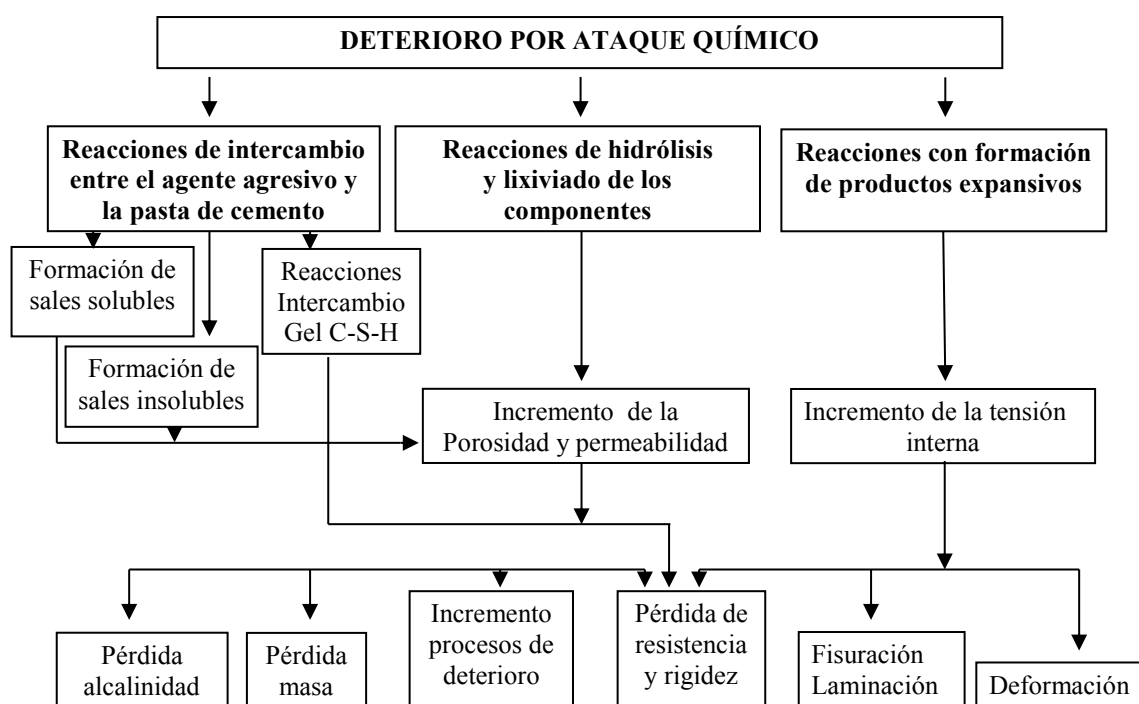


Fig. 1.37. Causas químicas y efectos del deterioro de morteros y hormigones [MEHTA y MONTEIRO, 1993]

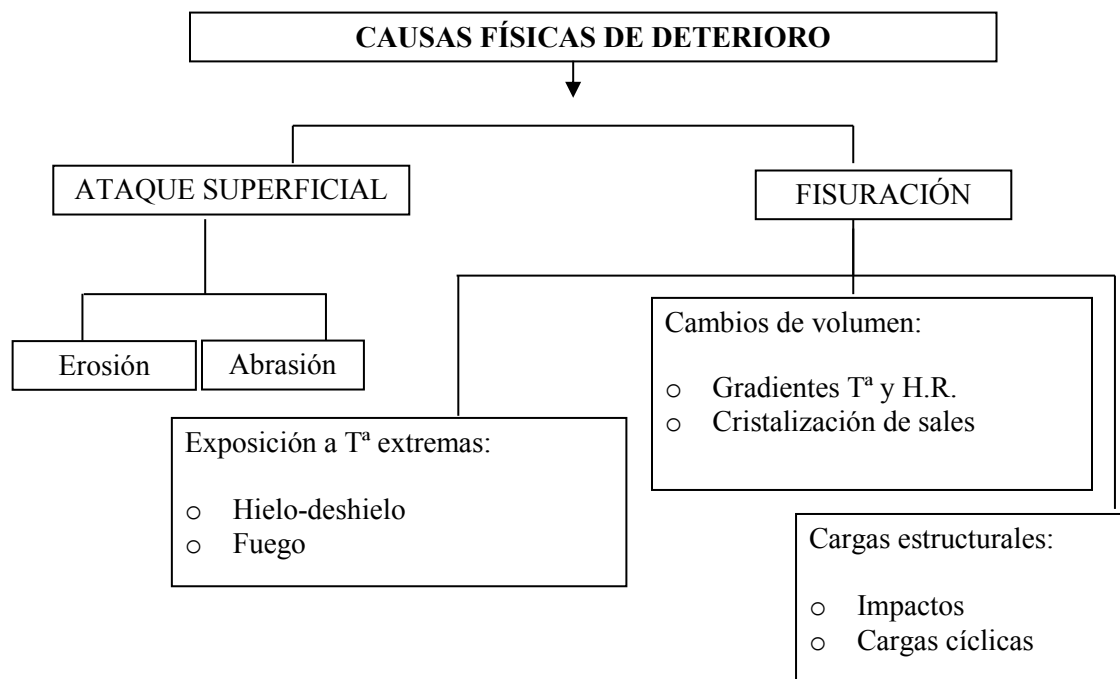


Fig. 1.38. Causas físicas y efectos del deterioro de morteros y hormigones [MEHTA y MONTEIRO, 1993]

1.4.1. CAUSAS QUÍMICAS DE DETERIORO

1.4.1.1. DISOLUCIÓN Y LIXIVIADO DE LOS COMPONENTES DE LA PASTA DE CEMENTO ENDURECIDA

Las aguas puras (procedentes de la condensación de la niebla o del agua vapor) y las aguas blandas (procedentes del agua de lluvia o por fusión de la nieve y hielo) contienen poco o nada de iones calcio. Cuando estas aguas entran en contacto con la pasta de cemento endurecida tienden a disolver los productos de hidratación ricos en calcio.

La portlandita (Ca(OH)_2 ; CH) es el constituyente de la pasta de cemento más soluble en aguas puras (1230 mg/l a 20°C). Teóricamente, la disolución se puede producir hasta que todo el CH presente es lixiviado, lo que puede provocar un incremento en la porosidad y favorecer que otros constituyentes de la pasta sufran una descomposición química. Estos procesos conducen a una pérdida de resistencia. En algunos casos se ha constatado que el hormigón que había perdido un cuarto de su contenido en CH original sufre una reducción de la mitad de su resistencia original [CARDE y FRANÇOIS, 1999; YOON-SUK CHOI y EUN-IL YANG, 2011].

Aparte de las pérdidas de resistencia, el lixiviado del CH en el hormigón puede tener también efectos indeseables desde el punto de vista estético. Frecuentemente, el producto lixiviado interacciona con el CO_2 atmosférico precipitando costras blancas de carbonato de calcio sobre la superficie. Este fenómeno es conocido como eflorescencias. Estas eflorescencias pueden aparecer prácticamente en todo tipo de hormigones, al margen de las características de sus componentes; aunque sí se ve favorecida en hormigones con cementos muy ricos en silicatos (alita (C_3S) y belita (C_2S)) que producen en su hidratación CH.

1.4.1.2. REACCIONES DE INTERCAMBIO ENTRE EL AGENTE AGRESIVO Y LA PASTA DE CEMENTO. CARBONATACIÓN

Dentro de estas reacciones se pueden considerar tres grandes grupos:

- Formación de sales de calcio solubles.
- Formación de sales de calcio insolubles.
- Reacciones de intercambio en el gel C-S-H: sustitución de Ca por Mg en su estructura (como el ataque químico por disoluciones que contienen sales de magnesio también produce fenómenos expansivos, se detalla esta reacción de intercambio en el apartado 1.4.1.3.1. *Ataque por sulfatos*).

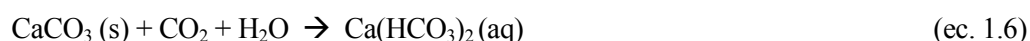
1.4.1.2.1. FORMACIÓN DE SALES DE CALCIO SOLUBLES

Las disoluciones ácidas procedentes de residuos industriales o de la contaminación atmosférica en su interacción con la pasta de cemento pueden formar sales de calcio muy solubles.

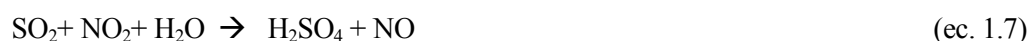
Una típica reacción de neutralización es aquella que se da entre el ácido carbónico y la portlandita (Ca(OH)_2) presente en la pasta de cemento; se puede mostrar del siguiente modo (ecuación 1.5):



Después de la precipitación del carbonato cálcico, que es bastante insoluble (14mg/l a 20°C), la reacción se podría parar, a menos que existiera CO_2 libre en el agua, en cuyo caso el carbonato (CaCO_3 (s)) se puede transformar en bicarbonato soluble [COWIE y GLASSER, 1991] de acuerdo a la reacción (ecuación 1.6):



El aire contiene, además de CO_2 , contaminantes en tres estados: gaseosos, partículas sólidas y sustancias disueltas en gotitas de agua. Los contaminantes más importantes para el deterioro de los materiales en base cemento, aparte del CO_2 antropogénico, son: SO_2 , NO_x y cloruros. Los óxidos de nitrógeno se consideraban de poca significancia, en lo que concierne a su efecto agresivo, hasta no hace mucho tiempo. Se ha comprobado, sin embargo, el fuerte efecto sinérgico que producen el SO_2 y el NO_2 conjuntamente (ecuación 1.7):



Durante las últimas décadas el problema de la lluvia ácida había adquirido dimensiones graves en gran parte de Europa y de Norteamérica, y actualmente son los países asiáticos (China, India, etc.) los que lo están padeciendo en modo más intenso. El pH de las precipitaciones, en ocasiones, se sitúa entre 4 - 4,5. Esta acidificación es debida, en principio, al efecto del HNO_3 y al H_2SO_4 , que se forman por reacción del SO_2 y NO_2 con el agua. Estas aguas ácidas dan lugar a la formación de nitratos, sulfatos, bicarbonatos de calcio, etc. Algunas de estas sales son altamente solubles y fácilmente lixiviables.

Por otra parte, las disoluciones de cloruro amónico y sulfato amónico, que se pueden encontrar en la industria de los fertilizantes y en la agricultura, son capaces de transformar los componentes de la pasta de cemento en compuestos altamente solubles. Por ejemplo:



La solubilización de CaCl_2 y NH_4OH conduce a un incremento en la porosidad y permeabilidad del sistema. Esta reacción es más agresiva que si la disolución de ataque fuera de MgCl_2 , ya que con este se formarían CaCl_2 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Este último compuesto es muy insoluble, por lo que permanecería en el material, no incrementándose la porosidad ni la permeabilidad del sistema.

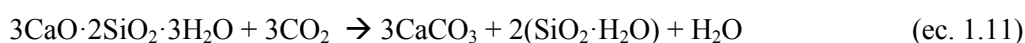
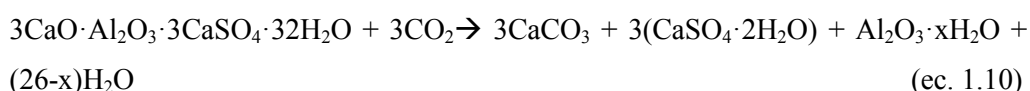
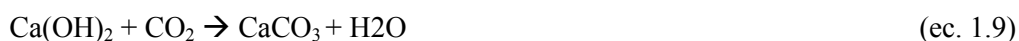
1.4.1.2.2. FORMACIÓN DE SALES DE CALCIO INSOLUBLES

Ciertos aniones pueden encontrarse disueltos en aguas agresivas, reaccionar con la pasta de cemento y generar sales de calcio insolubles. Estas sales no suelen causar

degradación del hormigón o del mortero, a menos que el producto de reacción sea expansivo. Los productos de reacción entre la portlandita y los ácidos oxálico, tartárico, húmico, fluorhídrico, fosfórico, etc., dan lugar a la formación de sales de calcio dentro de la categoría de insolubles y no expansivas.

Dentro de estas reacciones se encuentra también **la carbonatación del hormigón** resultante de la reacción de la pasta de cemento con el CO₂ atmosférico. Esta ocurre a mayor velocidad cuando la humedad relativa se encuentra entre 50-65%, y se acelera si la estructura porosa de ese hormigón es muy abierta, fundamentalmente en áreas de elevadas concentraciones de CO₂ (tanto medios urbanos como industriales). Únicamente hormigones muy porosos y permeables, elaborados con bajos contenidos en cemento, altas relaciones agua/cemento e inadecuadas condiciones de humedad durante el curado sufren problemas serios de carbonatación.

La reacción de carbonatación implica la transformación de la portlandita en carbonato cálcico insoluble (ecuación 1.9); sin embargo, si hay un acceso adecuado al CO₂, todos los productos de hidratación del cemento, incluyendo a la etringita (ecuación 1.10) y el gel C-S-H (ecuación 1.11), podrían carbonatarse [MATSUSATO et al., 1992; DAMIDOT y GLASSER, 1995; AGUILERA et al., 2003].



Como consecuencia de la carbonatación se produce una reducción en la alcalinidad de la pasta de cemento, lo que puede acarrear serios problemas en la despasivación y corrosión del acero en las estructuras de hormigón armado.

Sin embargo, si la carbonatación se presenta en una capa superficial puede tener un efecto positivo, ya que puede sellar los poros por formación de carbonato cálcico, lo

cual redundaría en una disminución de la permeabilidad y un incremento de la resistencia en la capa carbonatada.

Como ya se ha comentado, si hay una carbonatación continuada se puede transformar el carbonato en bicarbonato, el cual se lixivia y aumenta la porosidad. Hormigones altamente carbonatados son más porosos y permeables. Esto tiene un efecto negativo en las resistencias del hormigón y también en la durabilidad, ya que favorece otros ataques de naturaleza física y química.

1.4.1.3. REACCIONES CON FORMACIÓN DE PRODUCTOS EXPANSIVOS

Las reacciones químicas que se producen en la pasta de cemento endurecida, y que dan lugar a la formación de productos expansivos, son las que tienen los efectos más nocivos sobre la estabilidad de morteros y hormigones. Los cuatro grandes fenómenos asociados con reacciones químicas de naturaleza expansiva son:

- Ataque por sulfatos
- Reacciones árido-álcalis
- Hidratación retardada de CaO libre y MgO
- Corrosión del acero en el hormigón

1.4.1.3.1. ATAQUE POR SULFATOS

Los sulfatos que atacan a morteros y hormigones de cemento Pórtland pueden tener diferentes orígenes: el terreno, el propio cemento, las aguas en contacto con los materiales (aguas subterráneas, agua de mar), etc. El ataque debido a los sulfatos se

puede clasificar en función de la concentración de los mismos en el suelo o en el agua (tabla 1.5)

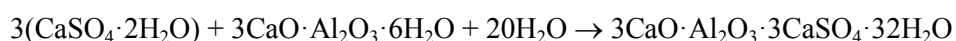
Tabla 1.5. Clasificación del ataque por sulfatos [ACI 201.1R:2001]

Tipo	Suelo	Agua
Débil	< 0,1%	< 150 ppm
Moderado	0,1 – 0,2%	150 – 1500 ppm
Severo	0,2 – 2%	1500 – 10.000 ppm

Entre los trabajos más interesantes que se encuentran en la literatura y que describen el fenómeno del ataque por sulfatos a morteros y hormigones cabe destacar los pertenecientes a Mehta [1983] , Older y Jawed [1991], Idorn et al. [1992], Mehta [1992], Taylor [1994] y Johansen et al. [1995]

Entre las reacciones que se producen en la pasta de cemento por efecto de los sulfatos pueden mencionarse las siguientes:

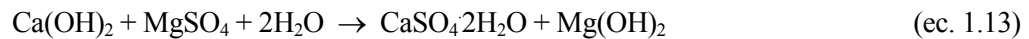
Ataque de sulfato cálcico: reacciona con el aluminato de calcio hidratado formando etringita (secundaria) expansiva (ecuación 1.12).



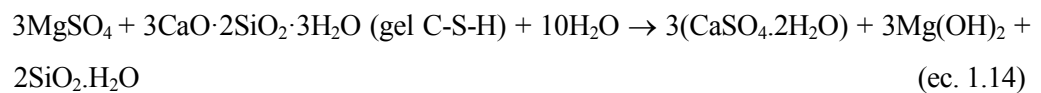
(ec. 1.12)

En las primeras horas de hidratación también precipita la etringita (primaria) (ecuación 1.3) acompañada de altas presiones de cristalización pero no produce, en el todavía estado plástico del cemento, ningún daño.

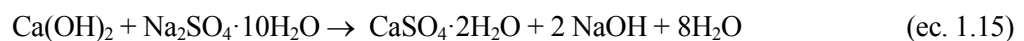
Ataque de sulfato magnésico. Este tipo de ataque produce efectos diferentes. Por un lado, puede atacar a la portlandita presente en la pasta de cemento, dando lugar a la formación de sales como la brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), además de yeso secundario, según se muestra en la ecuación 1.13, para a continuación formar etringita (ecuación 1.12):



Por otro lado, puede provocar un efecto más peligroso, ya que puede derivar en la sustitución del calcio presente en el gel C-S-H por parte del magnesio, provocando la consiguiente pérdida de cohesión (ecuación 1.14).



Ataque de sulfato sódico. La reacción que inicialmente se produce es:



El yeso formado también puede reaccionar con los aluminatos y dar lugar a la formación de etringita (secundaria) expansiva (ecuación 1.12).

Cuando la disolución de Na_2SO_4 es muy concentrada, puede también sustraer iones Ca^{2+} del gel C-S-H (una vez agotada la portlandita) alterando su estructura.

El ataque por sulfatos más severo se produce por la precipitación de taumasita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) [CRAMMOND y NIXON, 1993; BENSTED y BARNES, 2002] con cualquier tipo de sulfatos y en presencia de

carbonatos en condiciones de elevada humedad y generalmente bajas temperaturas ($< 10^{\circ}\text{C}$). Su presencia en morteros y hormigones produce daños irreparables de manera expansiva o por desintegración del gel C-S-H a una velocidad lenta [MARTÍNEZ-RAMÍREZ y BLANCO-VARELA, 2008].

La descomposición de los principales componentes de la pasta de cemento hidratada, de acuerdo a las reacciones anteriores, conduce a una alteración en la estabilidad de volumen y a una reducción de las resistencias, pudiendo llegar incluso a la pérdida total de su cohesión interna.

Los principales factores que influyen en el ataque por sulfatos son: cantidad y naturaleza del sulfato presente; nivel del agua y sus variaciones estacionales; el flujo del agua subterránea y la porosidad del suelo; la forma de la construcción y la calidad de morteros y hormigones.

En muchas ocasiones, es únicamente sobre la calidad del mortero u hormigón, sobre el factor en el que se puede influir. La mejor manera de aumentar la resistencia al ataque de los sulfatos es reduciendo su porosidad y, consecuentemente, su coeficiente de permeabilidad, y, la más importante de todas, modificando la composición química del cemento Pórtland; es decir, rebajando los contenidos en C_3A .

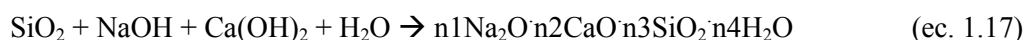
Cementos con contenidos inferiores a un 5% en C_3A son suficientemente resistentes al ataque de sulfatos por formación de etringita pero no evitan la formación de taumasita. Además, si hay presencia de elevadas concentraciones en sulfatos alcalinos y de magnesio, ese tipo de cementos no puede evitar la formación de yeso, especialmente si el cemento tiene elevados contenidos en C_3S . En estas condiciones, la experiencia demuestra que los cementos con bajos contenidos en portlandita son los que presentan un mejor comportamiento. Esto se consigue, por ejemplo, con cementos aluminosos o cementos de escorias con contenidos superiores al 70% en escorias, así como con cementos con puzolanas con contenidos superiores al 25% en puzolana.

Para disminuir la permeabilidad es preciso diseñar un mortero u hormigón de espesor adecuado, alto contenido en cemento, baja relación agua/cemento, adecuada compactación y condiciones de curado. También se ha comprobado que la incorporación al cemento de adiciones minerales, tales como cenizas volantes, escorias de alto horno o humo de sílice, que favorecen la formación de productos de hidratación, contribuye a mejorar la resistencia a los sulfatos al reducir la permeabilidad de los materiales en base cemento.

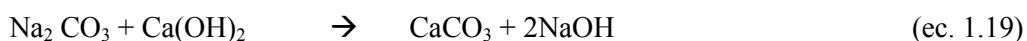
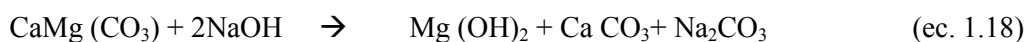
1.4.1.3.2. REACCIÓN ÁRIDO-ÁLCALIS

Ciertos fenómenos de expansión, fisuración, pérdidas de resistencia y durabilidad producidos en morteros u hormigones son consecuencia de la reacción entre los iones alcalinos procedentes del cemento Pórtland (o de otras fuentes) y de los componentes silíceos o dolomíticos de algunos áridos.

Reacción álcali-sílice: algunas rocas de naturaleza silícea (minerales opalinos, rocas volcánicas con alto o medio contenido de sílice (andesitas y riolitas), algunas pizarras y filitas con elevado contenido en hidromicas, y zeolitas del tipo heulandita), si son agregadas a la mezcla, reaccionan con los álcalis del cemento formando geles silico-calcio-alcálicos que en presencia de humedad aumentan de volumen provocando fisuras y agrietamientos. Las siguientes reacciones (ecuaciones 1.16 y 1.17) exponen su proceso de formación:



Reacción álcali-carbonato: cuando los áridos son de naturaleza dolomítica, la desdolomitización de los mismos, por reacción con disoluciones alcalinas, produce la neoformación de brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) y una regeneración de hidróxido alcalino que puede dar lugar a una continuidad del proceso. Las siguientes reacciones (ecs. 1.18 y 1.19) recogen los procesos citados que pueden causar una expansión considerable:



Si hubiese además áridos silíceos la brucita podría reaccionar con estos o con la propia pasta o con la interfase pasta-árido y formar un silicato magnésico. Esta zona creada alrededor del árido es porosa debilitando la unión árido-pasta.

En general, la reacción árido-álcali depende de los siguientes factores: contenido de álcalis del cemento, naturaleza y composición de las aguas de amasado, contenido y tamaño de los áridos, naturaleza reactiva del árido, humedad, tiempos y temperatura.

Diversas normas internacionales limitan el contenido en óxidos alcalinos ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) de un cemento, para evitar expansiones, a un valor máximo del 0,5 - 0,6%. En una producción normal puede variar a lo largo del tiempo el contenido en álcalis del 0,15 al 1,5%, lo que hace que sea conveniente hacer controles habituales para determinar su contenido. Lógicamente, en una dosificación de un hormigón alta en cemento existe más riesgo de expansiones alcalinas que en un hormigón con bajo contenido en cemento.

Respecto a la naturaleza y composición de las aguas de amasado, debe de controlarse el contenido de álcalis.

Para que ocurran reacciones alcalinas, se requiere que los áridos silíceos sean de naturaleza amorfa, criptocristalina, cristalina alterada o que sean dolomíticos. Los áridos más reactivos son el ópalo, el sílex y las dolomías. Si el contenido de áridos silíceos reactivos es superior al 35%, la reacción no se produce, ya que las partículas reactivas

reducen rápidamente la concentración del álcali, impidiendo la formación del gel. Si el tamaño del árido es muy pequeño, la reacción se produce de manera tan dispersa en el seno del material que no da lugar a concentración de tensiones, evitándose la formación de fisuras.

Además, la temperatura y la humedad son dos factores destacados en las reacciones álcali-sílice. El empleo de cementos con elevados calores de hidratación favorece el progreso de la reacción, y el agua o la humedad son necesarias para la formación del silicato hidratado expansivo. Para muchos autores los valores críticos de humedad para la formación de esta reacción se sitúan entre el 80 - 85% [LAZZARI y ANAYA, 2008; WITT et al., 2013].

Los principales medios para reducir una posible reacción árido-álcali son: minimizar el contenido en álcalis del cemento, utilizar áridos de baja reactividad y añadir adiciones activas tales como: puzolanas naturales o artificiales, humo de sílice, escorias granuladas, etc. Estas adiciones, capaces de fijar los álcalis y formar silicatos alcalinos menos expansivos y dispersos en la masa, no son efectivas en el caso de la reacción álcali-carbonato.

1.4.1.3.3. HIDRATACIÓN RETARDADA DE CaO LIBRE Y MgO

La hidratación tanto de la CaO libre como de MgO en una pasta endurecida, con un significativo aumento de volumen, puede causar importantes problemas expansivos que pueden conducir a la fisuración e incluso rotura de morteros u hormigones.

En cementos Pórtland ordinarios, el contenido en CaO libre no suele sobrepasar el 1% en peso, por lo cual los problemas derivados de su hidratación no son habituales (se detectan generalmente cuando el contenido es superior al 2 - 2,5% peso).

En el caso del MgO, su contenido controlado nacional e internacionalmente, no debe exceder el 6% en peso.

1.4.1.3.4. CORROSIÓN DEL ACERO EN HORMIGÓN ARMADO

El hormigón presenta excelentes prestaciones mecánicas a compresión pero su resistencia a flexión es muy inferior, de tal modo que con frecuencia se refuerza con una armadura de hierro. Este metal se encuentra en el hormigón armado en un estado de pasivación, ya que el pH (12,5 - 13,5) de la fase acuosa que rellena los poros de hormigón y está en contacto con la armadura lo protege. Este estado se puede alterar cuando baja el pH (fenómenos de carbonatación, lixiviación, etc.) o cuando elementos agresivos, fundamentalmente cloruros en ambientes marinos, alcanzan la armadura, de tal manera que se produce su oxidación de acuerdo con las siguientes reacciones:



Tal y como describen las reacciones (ecuaciones 1.20 - 1.21) es necesaria la presencia de oxígeno y humedad para que se produzca la reacción de oxidación - reducción. En la figura 1.39 (a) se muestra el esquema del proceso anódico de oxidación del hierro y el catódico de reducción del oxígeno. Los productos de hidratación que se forman, bien sean óxido o hidróxido de Fe, ocupan un volumen muy superior al del metal inicial (figura 1.39 b), de tal forma que se producen tensiones internas en el hormigón, fisuraciones e incluso pérdida de masa.

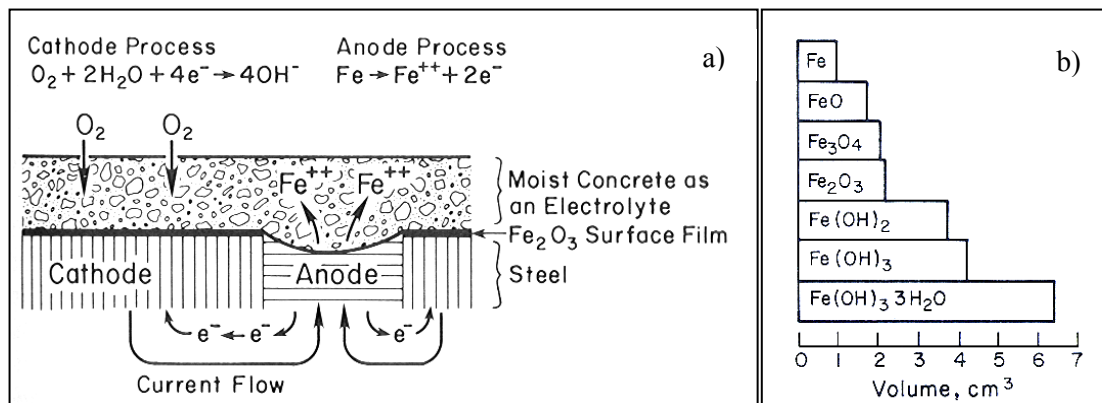


Fig. 1.39. a) Reacción oxidación-reducción; b) volumen de los productos de hidratación del hierro

Para prevenir la corrosión de las armaduras en estas obras, los principales requisitos son: producir un hormigón con alto contenido en cemento y baja relación agua/cemento, impermeable, que no permita el acceso de agresivos y que forme una capa de recubrimiento sobre la armadura de un espesor suficiente.

1.4.2. DETERIORO POR FACTORES FÍSICOS

Como se muestra en la figura 1.38, los factores de deterioro físico que con mayor frecuencia provocan daños en morteros u hormigones son tanto la erosión y abrasión, que generan daños superficiales, como los distintos tipos de fisuras que tienen su origen en cambios de temperatura, cristalización de sales solubles en agua (variedad de ataque físico) o exposición a esfuerzos [LEWIN, 1982; MEHTA y MONTEIRO, 1993].

1.4.2.1. ATAQUE SUPERFICIAL. EROSIÓN Y ABRASIÓN

Las erosiones pueden ser el resultado de la acción del viento cargado de partículas abrasivas (arena, tierra, etc.), oleaje, etc. que afectan prioritariamente a las áreas más expuestas [MONJO, 1999]. La pérdida de material superficial convierte a morteros y hormigones en materiales más susceptibles al deterioro, especialmente en el caso de los hormigones armados donde las armaduras pierden parte del material que las protege.

1.4.2.2. TENSIONES. FISURACIÓN

La fisuración de morteros y hormigones se produce cuando fuerzas internas o externas exceden sus resistencias, altas a compresión y escasas a tensión [GONZÁLEZ, 2007]. Se detallan a continuación los principales mecanismos (físicos) generadores de tensiones en morteros y hormigones:

1.4.2.2.1. EXPANSIONES Y CONTRACCIONES

Los cambios drásticos de humedad y temperatura [GRIFFIN y BEAVIS, 1991] favorecen las modificaciones de volumen que pueden degenerar en fisuras, especialmente si se restringe el movimiento de los materiales. Los de mayores dimensiones tienen un potencial superior para generar gradientes térmicos y fisurarse.

1.4.2.2.2. HIELO-DESHIELO

La cristalización de hielo en poros o grietas puede provocar fuerzas expansivas que conduzcan a la formación de nuevas grietas o el agrandamiento de las ya existentes [PIGEON, 1996]. Para evitar este fenómeno se recomienda fabricar morteros u hormigones lo más compactos posibles, con una relación agua - cemento baja o incluso con aditivos impermeabilizantes [DEL ÁGUILA, 1999].

1.4.2.2.3. FUEGO

En presencia de fuego, es a partir de los 100°C cuando se desencadenan cambios irreversibles: entre 100 y 250°C se produce la calcinación del yeso no combinado y la deshidratación de los sulfoaluminatos, entre 250 y 500°C se descompone la portlandita y pierde agua el gel C-S-H. Esta emisión de agua al exterior puede provocar roturas superficiales. Pero es a partir de los 900°C cuando se provoca la completa descomposición del gel. Estos daños se pueden traducir en deformaciones, descantillados, fisuras, además de cambios de color superficiales permanentes que se vinculan a los estados de hidratación de los óxidos de hierro y otras sales (generados a partir de los 300°C) [HERNÁNDEZ, 1999].

1.4.2.2.4. CRISTALIZACIÓN DE SALES

A diferencia del clásico ataque químico por sulfatos, el ataque físico (causado únicamente por fuerzas físicas) se caracteriza por la cristalización, en los poros de los

materiales, de sulfatos sódicos solubles en agua (tenardita-mirabilita) [NEVILLE, 2004].

1.4.2.2.5. CARGAS

En el caso de los hormigones estructurales los deterioros ocasionados por exceso de cargas (fragilidad relativa del material [MARTÍNEZ y MARTÍNEZ, 1999], mal diseño original o cambio de uso de la estructura) debilitan de modo progresivo la estructura, hasta derivar con el tiempo en rotura.

Hormigones reforzados bien diseñados son capaces de resistir mejor los movimientos sísmicos que hormigones en masa o morteros.

La mayoría de los ataques se pueden minimizar o impedir con empleo de morteros u hormigones adecuados a cada ambiente y situación. Para más detalle, véase la *Instrucción RC-08*, la *Instrucción Hormigón Estructural EHE* y su *Guía de Aplicación*.

Para identificar la causa o causas de deterioro más probables para una determinada patología es necesario realizar una investigación microestructural y un estudio petrográfico, pues un mismo deterioro puede tener su origen en diversos factores. Este paso siempre es imprescindible antes de plantearse cualquier intervención de conservación-restauración [GRATTAN-BELLEW, 1996].

CAPÍTULO 2.

CONSOLIDACIÓN DE MORTEROS EN PATRIMONIO

[*“No podemos olvidar que la primera cualidad de una obra de arte es el de ser precisamente una obra, y no un símbolo o una veleidad. La primera característica del arte es encarnarse en la materia. Si no, no hay arte, sino intenciones. Por definición, la obra de arte es un acto, no es virtual.”*]

[FRANCASTEL, 1990: 205]

2.1. REQUERIMIENTOS DE LOS CONSOLIDANTES EN RESTAURACIÓN

Villegas et al. [2003] definen el término consolidación como la aplicación de un material sobre un soporte descohesionado que, al penetrar en profundidad, mejora su cohesión, sus características mecánicas y la adhesión de las capas alteradas al sustrato sano. La aplicación de un producto consolidante es necesaria únicamente cuando el material ha perdido su cohesión y debe introducirse un producto que consiga la unión entre los granos minerales que la forman y los que han quedado sueltos, logrando la adherencia entre la capa alterada y la sana.

Los criterios de intervenciones de consolidación en bienes culturales pétreos naturales pueden ser extrapolados a los realizados con mortero, pues la literatura sobre estos últimos no está muy desarrollada, además, ambos presentan multitud de características afines. Estos criterios se recogen en documentos elaborados por organismos nacionales e internacionales que apuntan recomendaciones a seguir. Centros Internacionales de Conservación del Patrimonio como el ICOMOS o el ICCROM aconsejan para los trabajos de conservación-restauración el uso de materiales similares al original en composición y propiedades [CARTA DE VENECIA,

1964; ICCROM, 1990: 205]. En España, en las Jornadas celebradas en el Instituto de Patrimonio Histórico Español (actualmente denominado Instituto de Patrimonio Cultural de España - IPCE) en el año 2002 [ESBERT y LOSADA, 2003], se definieron unos criterios básicos de actuación, comúnmente aceptados, en relación a la intervención sobre materiales pétreos, entre los que se señalan pautas para la consolidación de este tipo de patrimonio. A continuación se recogen las recomendaciones planteadas en estos documentos, incluyendo algunas propuestas de otros autores [CLIFTON, 1984; ALCALDE et al., 1990; ESBERT et al., 1997; SASSE y SNETHALGE, 1997; DELGADO et al, 1998; ÁLVAREZ y FORT, 2001, 2012; FERREIRA y DELGADO, 2008] referentes a la consolidación de geomateriales:

- Su objetivo es la restitución de la cohesión mecánica superficial perdida (en la medida de lo posible), persiguiendo la máxima penetración del producto, la adhesión entre la zona alterada y la sana de la piedra, evitando la formación de películas superficiales, sin alterar las características cromáticas ni estéticas de la obra (aspecto, brillo, color).
- Debe considerarse una intervención excepcional, nunca se hará de forma indiscriminada, ajustándose al principio de mínima intervención. Es uno de los tratamientos más arriesgados dentro de la conservación del patrimonio por su carácter irreversible, por la modificación de la transferencia de humedad que produce al material sobre el que se aplica, y por el alto riesgo de provocar efectos indeseados (como formación de costras, películas superficiales, residuos, incluso llegando a la pérdida de la superficie que se pretendía conservar), constatándose que muchos de estos productos han causado más daño a la piedra que los procesos naturales de deterioro.
- El tratamiento de consolidación más adecuado para cada tipo de geomaterial depende de las propiedades y características del material a tratar (porosidad, absorción de agua, resistencia a la penetración, velocidad ultrasónica, dureza, contenido de agua, condiciones y dimensiones de la superficie dañada, etc.), características del producto (naturaleza química, disolvente, concentración, etc.),

sistema de aplicación (metodología, número de aplicaciones, tiempos), cantidad de producto aplicado o retenido, condiciones ambientales durante y tras el tratamiento (humedad relativa y temperatura). Por tanto, es necesario establecer un protocolo de actuación que tenga en cuenta todas estas variables.

- Se seleccionarán productos y métodos que no alteren las propiedades físico-químicas del material pétreo que serán testeados en el laboratorio previo a su aplicación, para asegurar su eficiencia, adecuación y durabilidad.

Existe un elevado número de trabajos de investigación relacionados con el control de la eficacia de diferentes tratamientos de conservación-restauración, y el mercado actualmente ofrece una amplia gama de productos para la consolidación de la piedra dañada, lo que imposibilita validarlos todos para todos los casos. Para la selección del producto más adecuado se puede atender a tres momentos durante el tratamiento de consolidación: *su aplicación, su acción y su envejecimiento natural*. Diversos autores proponen una serie de propiedades que se deben tener en cuenta a la hora de escoger el consolidante, estableciéndose los siguientes requisitos para favorecer una *aplicabilidad* óptima:

- Baja viscosidad (inferior a 5 mPa·s) para facilitar la penetración durante la aplicación y absorción: un escaso aumento de esta propiedad durante las primeras horas asegura una buena penetración [LITHMAN y RIECKEN, 1995]. Debe evitarse alcanzar un estado cristalino para no introducir el peligro de disgregación de la superficie, ligado al crecimiento de los cristales.
- Baja tensión superficial. Una buena mojabilidad es primordial para obtener una buena adhesión a la piedra [GÓMEZ, 2009: 71].
- Profundidad de penetración. Con frecuencia se produce una interfase entre la zona tratada y la no tratada que señala un cambio de propiedades (porosidad, acceso al vapor de agua, permeabilidad al agua, etc.). Para evitarlo, es necesario que el producto penetre con facilidad y se distribuya correctamente a través de toda la

capa dañada para que no se formen costras y pueda permanecer allí durante su endurecimiento [ALCALDE et al., 1990]. Su alcance depende de las características microestructurales de la piedra, especialmente del tamaño de poro, así como de la concentración del producto, su viscosidad y tensión superficial, del tipo de solvente, tiempo de contacto, presión y temperatura de trabajo.

- Curado en frío. Lo más habitual es optar por productos que polimerizan en el interior de la piedra y a temperatura ambiente, normalmente superior a 10°C. [ALCALDE et al., 1990; LITHMAN y RIECKEN, 1995].
- Baja toxicidad y empleo de disolventes no tóxicos para el ambiente y operario (proponiendo el agua como disolvente óptimo) [LITHMAN y RIECKEN, 1995].
- Productos suficientemente probados y contrastados en laboratorio y sobre la obra [ÁLVAREZ y FORT, 2001].

Respecto a su *acción*, que debe ser la esperada y compatible con el sustrato a consolidar, debemos advertir:

- Adecuadas propiedades químicas. El consolidante ha de mejorar las propiedades físicas del material alterado, siendo estable en el entorno donde se ubique la obra [GÓMEZ, 2009: 71]. En el caso del hormigón armado es recomendable que el pH sea superior para favorecer la pasivación de la armadura.
- Incremento de la resistencia mecánica. Debería ser lo más similar posible a la de material sano para evitar distintas tensiones entre la piedra tratada y la no consolidada [CLIFTON, 1984].
- La conductividad térmica. Ha de resistir todo el intervalo de variación térmica que se pueda dar en su superficie. El consolidante una vez endurecido debe presentar una elasticidad adecuada al material a tratar, consiguiendo expandirse y contraerse uniformemente y al unísono con el material tratado para no ocasionar fisuras por estrés, que podrían generar resquebrajamientos [ARROUDJ et al., 2003].
- Conductividad del vapor de agua. Lo más recomendable es emplear productos que formen una barrera capaz de minimizar la entrada de agua líquida hacia el interior

del mortero, especialmente cuando están presentes mecanismos de deterioro como sales y ciclos de hielo-deshielo, pero que al mismo tiempo sean permeables al agua en fase vapor, evitando así su condensación [LAZZARINI y LAURENZI-TABASSO, 1986: 158; ZÁDOR, 1992; PIACENTI et al., 1995].

- No modificar el sistema poroso negativamente. Es requisito imprescindible no cerrar la porosidad por completo y, en particular, no aumentar el número de poros pequeños, ya que aumenta la vulnerabilidad de la roca al deterioro por acción de las sales o de los ciclos de hielo-deshielo [PÉREZ et al., 1995].
- No alterar la estética de la obra, su textura, tono o índice de refracción, pues estaríamos destruyendo la intención del artista al escoger esa materia o acabado [CARTA DEL RESTAURO, 1987].
- Reversibilidad. La reversibilidad del producto aplicado en este tipo de intervenciones es parcial y limitada. Actualmente se considera de importancia el concepto “*retratabilidad*” [CAMAITI, 1991], o lo que es lo mismo, que el producto pueda volver a ser aplicado si fuese necesario.

Por último, y teniendo en cuenta su *envejecimiento* en el tiempo se contemplan las siguientes características:

- La alterabilidad. La sensibilidad al deterioro del material intervenido debe ser menor, o debe alterarse de manera similar, a la del material sin tratar, manteniendo sus propiedades en el tiempo [ARROUDJ et al., 2003; VILLEGAS et al., 2003].
- Resistencia al ambiente donde está ubicado. El tratamiento aplicado debe ser resistente a los contaminantes, a la insolación, a los cambios de temperatura y/o humedad, a la fotodegradación, a la erosión, etc., preservando al material de la acción de estos agentes agresivos.
- Estable. El producto aplicado no debe transformarse generando subproductos dañinos o que modifiquen la estética de la obra [AMOROSO y FASSINA, 1983].

2.2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS Y ESTADO DE LA CUESTIÓN

La búsqueda de productos y sistemas consolidantes para la conservación del patrimonio pétreo natural es un tema que preocupa a multitud de expertos y que requiere estudios concretos para cada variedad pétrea y entorno, aun así, en muchos casos, los resultados siguen siendo insatisfactorios. A esto debemos añadir que el estudio de consolidación de patrimonio realizado en cemento está poco desarrollado todavía. Recientemente, algunos autores muestran interés en este área apuntando soluciones paralelas a las de este estudio [SANDROLINI et al., 2012].

En la tabla 2.1 se recogen algunos grupos que desarrollan trabajos de investigación en distintas instituciones españolas sobre aspectos vinculados con la consolidación de materiales pétreos, y cuyas aportaciones han dado en algún momento contenido a esta Tesis.

Muchos de estos grupos de trabajo forman parte del Programa de Investigación en Tecnologías para la conservación y revalorización del patrimonio cultural (CSD-TCP), del Programa Geomateriales, entre otros, o están vinculados con centros del CSIC⁵, Universidades⁶ o Institutos de Patrimonio.

Tabla 2.1. Grupos de investigación vinculados a la consolidación de pétreos y morteros

GRUPO DE INVESTIGACIÓN	LÍNEAS DE TRABAJO	APORTACIONES A ESTA INVESTIGACIÓN
Departamento de Microbiología. Universidad de Granada.	Consolidación de piedra ornamental por carbonatogénesis bacteriana.	Estudios sobre bioconsolidación de pétreos en comparación con otros sistemas.
Departamento de Física-	Procesado de Nuevos Materiales	Modificaciones de alcóxidos

⁵ Para más información consultar: <http://www.proyectos.cchs.csic.es/csd-tcp/es/content/el-csd-tcp/componentes> y <http://www.rtpc.csic.es/analitica.htm>

⁶ Para más información consultar: <http://www.cienciayculturaescrita.es/esp/images/stories/descargas/Technoheritage-2011.pdf>

Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz.	Sol-Gel.	con aditivos que mejoran sus propiedades consolidantes. Empleo y síntesis de nanomateriales para la consolidación de materiales pétreos.
Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad del País Vasco.	Análisis del deterioro y restauración de la piedra arenisca utilizada en la construcción de edificios históricos de la Comunidad Autónoma Vasca.	Comparación de la eficacia de consolidantes aplicados sobre materiales pétreos.
Grupo GEMAP-USC: Departamento de Edafología e Química Agrícola. Universidade de Santiago de Compostela.	Estudios medioambientales aplicados al patrimonio natural y cultural. Tratamientos de conservación de rocas (biocidas, hidro-repelentes y consolidantes).	Evaluación de tratamientos para la conservación de materiales pétreos.
Grupo IRNA-CSIC: Unidad Asociada del Grupo de Química del Estado Sólido. Universidad de Salamanca.	Determinación de la eficacia y durabilidad de tratamientos de conservación-restauración de materiales pétreos del Patrimonio Cultural.	Modificación de propiedades e interacción entre tratamientos consolidantes y minerales de distintos materiales pétreos.
Grupo PAP: Petrología Aplicada a la Conservación del Patrimonio. Instituto de Geociencias (UCM-CSIC).	Deterioro de materiales pétreos del Patrimonio y selección de nuevos materiales idóneos y compatibles para la conservación- restauración de del Patrimonio pétreo muy deteriorados.	Evaluación de productos consolidantes de geomateriales (en particular; nanopartículas), su evolución y monitorización de la influencia de diversos parámetros.
Grupo PATRYMAT / CEMAPA: Ciencias de Materiales aplicadas al patrimonio. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC).	Desarrollo y validación de productos de conservación-restauración de materiales pétreos y morteros.	Estudios de comportamiento, interacción molecular y análisis de morteros de cemento, solos y con adiciones que modifican sus propiedades. Efecto de los consolidantes sobre materiales pétreos y morteros.

Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico (IAPH).	Efectividad de la consolidación con tetraetoxisilano (TEOS) modificado con aditivos para distintos soportes pétreos.	Valoración de la eficacia de productos con acción consolidante.
Instituto de Patrimonio Cultural Español (IPCE).	Establece criterios, líneas de investigación, métodos y técnicas de conservación y restauración del Patrimonio Cultural. Diseña y supervisa proyectos de conservación-restauración.	Criterios de intervención en geomateriales del Patrimonio Cultural.
Laboratorio de Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Universidad de Cantabria.	Procesos de deterioro y envejecimiento en materiales.	Análisis de la influencia de distintos consolidantes sobre material pétreo patrimonial.
Laboratorio de Petrología Aplicada. Universidad de Alicante.	Conservación del patrimonio histórico y cultural construido en piedra: monumentos, complejos arqueológicos, cavidades y abrigos kársticos.	Estudio de durabilidad y deterioro de materiales pétreos en el patrimonio.
Metalurgia e ingeniería de los materiales / Ingeniería Química y Ambiental. Universidad de Sevilla.	Diagnóstico y restauración del Patrimonio Histórico y Cultural.	Caracterización, evaluación y generación de nuevos materiales para la consolidación de patrimonio pétreo y cerámico.
Petrología y Geoquímica. Departamento de Geología. Universidad de Oviedo.	Deterioros, tratamientos y metodología de conservación del patrimonio pétreo. Valoración de la eficacia e idoneidad de tratamientos de limpieza, consolidación y protección de la piedra.	Metodología de actuación sobre patrimonio pétreo y cerámico, así como validaciones de productos consolidantes sobre estos soportes.

2.3. MEDIDAS DE EVALUACIÓN DE LOS CONSOLIDANTES

2.3.1. DESCRIPCIÓN

La eficiencia de un consolidante no solo depende de su composición química, sino también de las características texturales y litológicas del material sobre el que se va a aplicar [GARCÍA-GARMILLA et al., 2002]. Por esta razón, para seleccionar el tratamiento más adecuado es necesario realizar un estudio profundo e individualizado para cada problemática (figura 2.1), ya que no existe una solución universal que pueda ser aplicada en todos los casos [RODRÍGUEZ-MARIBONA et al., 1999; FORT, 2007]. Se recomienda realizar ensayos de cada material con cada tratamiento, bajo condiciones experimentales semejantes a las existentes en el monumento [ÍÑIGO et al., 2006].

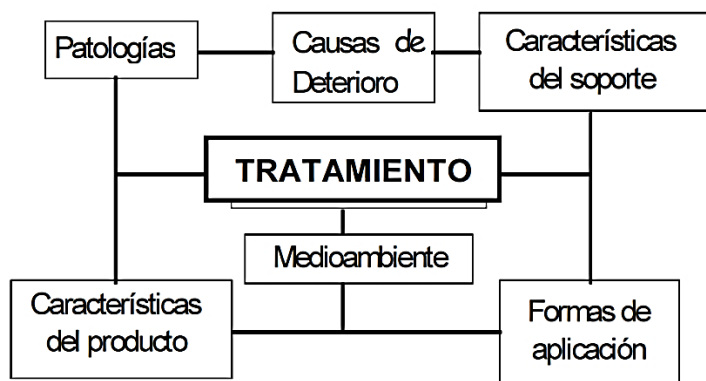


Fig. 2.1. Aspectos a valorar para establecer el tratamiento de conservación-restauración [FORT, 2007]

2.3.2. PROPIEDADES HÍDRICAS

2.3.2.1. DESCRIPCIÓN

La permeabilidad puede ser definida como la facilidad con la que medios externos tanto gaseosos como líquidos (que pueden contener iones) penetran en un material [MOHR et al., 2000; BASHEER et al., 2001]. Actualmente está considerada como una de las propiedades que más influencia tiene en la durabilidad [PETROPOULOS, 1992; ALEXANDER y MAGEE, 1999; CLAISSE, 2005; AGUILAR, 2007; CLAISSE et al., 2009]; una mayor permeabilidad acelera el acceso de contaminantes o iones agresivos al interior del material provocando su deterioro. En el caso de morteros (cal, cemento) y hormigones, mayores permeabilidades facilitan el ingreso de iones cloruro (riesgo para las armaduras), de iones sulfato procedentes del terreno (riesgo de precipitación de sales expansivas), así como del CO₂ atmosférico (carbonatación), de agua etc., que pueden dar lugar a deterioros [CLAISSE et al., 1997]. La relación agua/cemento, el tipo de cemento, los aditivos, la naturaleza de los áridos su granulometría y dosificación utilizados en la elaboración de morteros y hormigones así como su curado y envejecimiento, determinan en gran medida su permeabilidad y por tanto su resistencia a la difusión fluidos [HALAMICKOVA et al., 1995; ZHANG y LI, 2011]. El estudio de la permeabilidad, en el caso de materiales en base cemento, tiene especial interés cuando estamos tratando obras con armadura de acero u obras que se encuentran en contacto directo con fuentes de humedad. Todas las investigaciones coinciden en que un mortero u hormigón de cemento que presenta baja permeabilidad dura más sin mostrar signos de fatiga ni deterioro [NOLAN, 1995; AGUILAR, 2007].

Se han desarrollado diversos ensayos para la determinación de este parámetro en un amplio número de morteros [GRUBE y LAWRENCE, 1984; LAWRENCE, 1984: 12; BAMFORTH, 1987]. El agua, aire, oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono han sido los fluidos más usados para determinar la absorción superficial, así como la

permeabilidad relativa [LYDON y ODAALLAH, 1988]. El proceso que regula este fenómeno, por el cual gases o iones pueden circular en el hormigón bajo la acción de una cierta concentración, es la difusión [AGUILAR, 2007; HA-WON et al, 2007].

2.3.2.2. CONDUCTIVIDAD DEL VAPOR DE AGUA

La permeabilidad al vapor de agua de un mortero depende de múltiples factores que son clave durante su fabricación, incluyendo la dosificación y composición del mismo. Una vez elaborado, esta propiedad depende de la conectividad, tortuosidad, tamaño y distribución de poros, y es clave en muchos de los procesos de deterioro del cemento; [BAGEL y ŽIVICA, 1997; TANAKA y KURUMISAWA, 2002; CLAISSE, 2009]. La mayoría de los investigadores consideran que los materiales pétreos necesitan “respirar”, por lo que deberían permanecer permeables al vapor de agua para evitar acumulaciones de humedad en la interface entre la zona tratada y la zona sin tratar [DOEHNE y PRICE, 2010]. Cualquier tratamiento que se aplique a la superficie o en profundidad debe permitir la permeabilidad del vapor de agua, aspecto que es necesario recordar para determinar el tratamiento de consolidación. Tras la consolidación de la zona dañada, la permeabilidad al vapor de agua debe mantenerse lo más similar posible al material original en buen estado evitando bloquear la transpiración del material [VILLEGAS y VALLE, 1992].

Si la permeabilidad al vapor se ve alterada significativamente respecto al valor original se pueden producir retenciones de humedad y cristalización de sales en la interfase, derivando en tensiones, con los consiguientes problemas de alteración por separación de placas [LEWIN, 1982; VILLEGAS et al., 2003; ZOGHLAMI, 2003; GÓMEZ-HERAS, 2012]. Sin embargo, algunos autores, como Sinner [1991], muestran el éxito de productos que cubren totalmente los poros. Aunque cabe destacar que este sistema se ha aplicado solo en objetos pétreos ubicados en interiores y no expuestos a factores ambientales extremos.

En cualquier caso, nos encontramos con una limitación, si disminuimos la permeabilidad al vapor favorecemos la protección frente a los gases contaminantes (CO_2 , SO_2 , etc.), pero reducimos la facilidad de evaporación del agua a través del muro, dificultando su transpirabilidad a través de la superficie de la obra [SELLEVOLD y NILSEN, 1987; FORT, 2012]. Por estas razones, es preciso estudiar el tipo de obra a intervenir y sus necesidades concretas.

2.3.2.3. ABSORCIÓN DE AGUA

Uno de los principales retos en la conservación de los geomateriales, especialmente de los que están ubicados a la intemperie, es la reducción de la cantidad de agua absorbida ya que esta es frecuentemente el vehículo para el ingreso de agresivos en aquellos. Con este control, en el caso de patrimonio elaborado con morteros u hormigones de cemento, evitaremos el ingreso de sustancias disueltas en el agua dañinas tanto para este material como para el acero [GONZÁLEZ, 1989; MILLER y FIELDING, 1997; GESOGLU y GÜNEYISI, 2011; ZHANG y LI, 2011]. Cuanto más pequeños sean los poros y más homogénea su distribución, menos capacidad de penetración tendrá el agua en el material [ALONSO y LUZÁN, 1995; HELENE y PEREIRA, 2005; LÓPEZ-GAYARRE, 2008].

Algunos productos consolidantes aportan al material ciertas propiedades hidrofugantes al incorporar en su estructura molecular grupos hidrofóbicos (como por ejemplo: CH_3 , CF_3) [LAZZARINI y LAURENZI-TABASSO, 1986]. Aunque la función principal de los productos consolidantes no es ser hidrofugante, a la hora de seleccionar el producto consolidante, es necesario comprobar previamente si su aplicación modifica la absorción de agua, bien sea por baja presión o por capilaridad, según la ubicación de cada tipo de obra (por capilaridad, para obras ubicadas en contacto con superficies húmedas). Con estos datos podremos valorar si es necesario aplicar con posterioridad un producto hidrofugante, el tiempo de penetración y la

humedad interna del mortero [GESOGLU y GÜNEYISI, 2011]. El agua en contacto con una superficie sin tratar la humecta, y sus gotas se extienden y absorben rápidamente según la energía superficial del material y su sistema poroso. La aplicación de consolidantes puede variar, no solo la porosidad del material, sino también su energía superficial y por tanto el ángulo que forma la gota de agua sobre la superficie. Este ángulo, determinado por la ecuación de Young ($\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cdot \cos \theta$), es el formado por el plano tangente a la interfase líquido-gas y el plano formado por el sólido en un contacto trifásico sólido-líquido-gas (γ = energía interfacial; L = líquido, S = sólido, G = gas). Cuanto mayor sea el ángulo de contacto, menor será la mojabilidad, y en consecuencia, mayor el grado de hidrofobicidad (figura. 2.2). La validez de la ecuación de Young ha sido desafiada por algunos autores que sostienen que esta no representa el equilibrio de γ_{LG} , γ_{SG} y γ_{SL} [RODRÍGUEZ GARCÍA-CEBADERA, 2010].

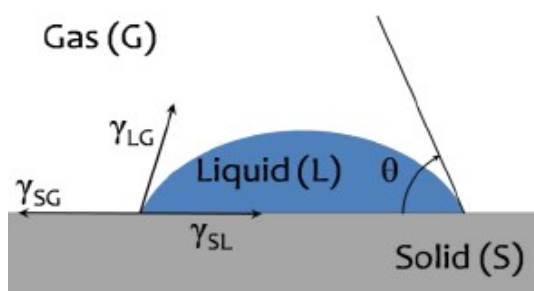


Fig. 2.2. Representación esquemática de una gota de líquido (L) reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal (S) en una atmósfera de gas (G). Ángulo de contacto (θ) y tensiones en el punto triple [RODRÍGUEZ GARCÍA-CEBADERA, 2010]

Por otra parte, los fenómenos de capilaridad relacionados con la tensión superficial e interfacial líquido-sólido juegan un papel muy importante en la absorción de líquidos (agua, solventes y consolidantes) por parte de los materiales porosos. En el caso de morteros y hormigones de cemento, cuanto más compactos sean, menor será su red capilar y, en consecuencia, menor absorción presentarán [AFAM, 2003]. En general, cuanto menor sea el diámetro capilar de materiales porosos, mayor será la penetración del líquido en su interior [MATTEINI y MOLES, 2001].

Con la aplicación de consolidantes el descenso de la cantidad de agua absorbida no debe modificar significativamente la permeabilidad al vapor del sustrato, con el fin de permitir que el vapor de agua retenido en el interior del material pueda salir al exterior y no genere tensiones.

2.3.3. PROPIEDADES FÍSICAS

2.3.3.1. POROSIDAD

La porosidad abierta (comunicada con el exterior) es un factor determinante en el comportamiento hídrico de un material, porque controla la absorción de agua de lluvia, agua libre, la sorción capilar y la permeabilidad al vapor de agua y al aire [BAGEL y ŽIVICA, 1997; ÁLVAREZ y FORT, 2001; BENAVENTE, 2006]. Más concretamente, el tamaño, forma, conectividad y tortuosidad de los poros son los factores más destacados, más incluso que el volumen total de huecos disponibles al fluido [PETFORD et al., 1999].

La aplicación de un tratamiento de consolidación modifica la porosidad de los materiales debido a la deposición de un agente activo en sus poros abiertos, pudiendo provocar un aumento de la microporosidad, si los macroporos son cubiertos parcialmente [PÉREZ et al., 1995], que favorece una disminución de la resistencia a los procesos de deterioro por heladicidad y cristalización de sales, porque a menor tamaño de poro, mayor presión de cristalización [ZOGLAMI, 2003; FORT, 2012]. Concretamente en materiales pétreos, los poros con un radio menor de 0,1 micras son los que determinan en gran parte su alterabilidad [BENAVENTE, 2006] e impiden el transporte capilar de agua [FORT, 2012]. Además, el bloqueo de los poros puede favorecer la reducción del transporte de gases a través del material, particularmente del vapor de agua, causando condensación y acumulación de agentes dañinos dentro

de la piedra, así como estrés derivado de los cambios de temperatura, con el consecuente aumento de los patrones de deterioro [PIACENTI et al., 1995]. Por tanto, a la hora de seleccionar un consolidante es fundamental comprobar que su aplicación no aumente significativamente el porcentaje de poros pequeños del material para no inducir futuros daños [VILLEGAS et al., 2003]. En general, materiales porosos con cierto volumen de poros grandes y un bajo porcentaje de poros pequeños son los menos alterables [THEOULAKIS y MOROPOULOU, 1997].

Entre las distintas clasificaciones existentes de tamaños de poros (tabla 2.2), la más reconocida es la usada por la IUPAC⁷, que clasifica los poros en microporos, mesoporos y macroporos.

Tabla 2.2. Clasificaciones de tamaños de poros según diversos autores (r= radio, d= diámetro)

	CHOQUETTE y PRAY, 1970	IUPAC	MINDES y YOUNG, 1981	ORDAZ y ESBERT, 1985	FORT, 1996	OLIVARES et al., 2004
Megaporos	-	-	-	d>100µm	-	r>1µm
Macroporos	r>4 mm	d>0,05µm	1mm-10µm	1-100µm	r>2,5µm	1-0,1µm
Mesoporos	4mm-60µm	0,05-0,002µm	10 -0,25µm	0,01-1µm	-	0,1-0,01µm
Microporos	r<60 µm	d<0,002µm	d<0,25µm	d<0,01µm	r<2,5 µm	0,01-0,04µm

En el caso del cemento hidratado, emergen en la literatura científica distintas denominaciones (tabla 2.3 y figura 2.3 a) en función de los rangos de tamaño de los poros (figura 2.3 b).

⁷ International Union of Pure and Applied Chemistry

Tabla 2.3. Clasificación de los poros en la pasta de cemento hidratado [MINDESS y YOUNG, 1981]

Designación	Diámetro	Características	Papel del agua	Propiedades influenciadas
Macroporos	1.0-0.1 mm	Huecos esféricos grandes	Tiene propiedades de fase sólida	Permeabilidad y resistencia
	50-10 μm	Capilares grandes	Tiene propiedades de fase sólida	Permeabilidad y resistencia
Poros capilares	10-0.05 μm	Capilares de tamaño moderado. Huecos capilares. Poros entre partículas	Genera fuerzas de tensión superficial moderadas	Permeabilidad, resistencia y retracción a elevadas HR
	10-2.5 nm	Pequeños capilares de gel	Genera fuerzas de tensión superficial intensas	Retracción a HR del 50 %
Poros de gel	2.5-0.5 nm	Microporos, poros de gel y poros intergranulares.	Agua fuertemente absorbida; no forma menisco	Retracción y fluencia
	< 0.5 nm	Microporos interlaminares. Poros intragranulares.	Agua estructural implicada en los enlaces	Retracción y fluencia

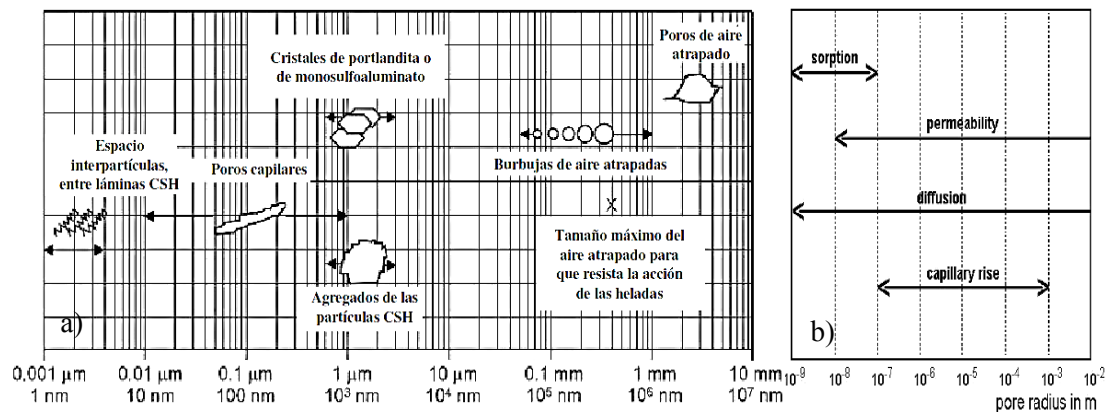


Fig. 2.3. a) Dimensiones de distintas fases sólidas y poros de la pasta de cemento hidratada [OLLIVIER et al., 1995]; b) Mecanismo de transporte de humedad en distintos tamaños de poro [MENG, 1996; THOMSON et al, 2004]

También contribuyen a la porosidad los áridos de morteros y hormigones de cemento, especialmente los de estos últimos [OLIVARES et al, 2004]. De especial interés son los poros menores de 4 μm , que afectan la durabilidad de los agregados sujetos a frecuentes ciclos de congelación-deshielo [PORTUGAL, 2010].

En definitiva, la estructura porosa de los morteros de cemento y hormigones es una de sus características más importantes y que más afecta tanto a su durabilidad, como a su resistencia química y mecánica, por lo que es esencial comprenderla [FELDMAN y BEAUDOIN, 1991; PEON et al.,1997], determinando las propiedades de transporte de la pasta de cemento, así como la permeabilidad y la migración de iones [YE et al., 2006].

2.3.3.2. COLOR Y BRILLO

Uno de los principales aspectos a ser tenidos en cuenta en los trabajos de restauración con empleo de tratamientos físico-químicos, es la conservación de la apariencia externa del soporte a restaurar [SÁNCHEZ DE ROJAS et al., 2004].

La idoneidad del tratamiento tiene que prevalecer sobre su eficacia, ya que el tratamiento aplicado, además de no modificar negativamente las propiedades petrofísicas de la obra sobre la que se aplique, no debe disminuir su valor estético. Así, modificaciones de brillo o de color como elemento participante en el criterio de selección pueden ser motivos que desaconsejen la aplicación de estos tratamientos en la superficie de los materiales pétreos [GARCÍA et al., 1999; VILLEGAS, 2007; FORT, 2012]. Algunos consolidantes presentan limitaciones por aparición de depósitos blancos y otros por generación de manchas oscuras [MYRIN, 2006].

A la hora de seleccionar un tratamiento, también es conveniente controlar su respuesta con el tiempo a fenómenos climatológicos ya que su alteración puede

inducir modificaciones estéticas o deterioros en los materiales impregnados [GARCÍA et al., 1999; COLLADO y MEDINA-FLÓREZ, 2009; CARMONA-QUIROGA, 2010].

El estudio de la modificación del color y brillo se concibe, por tanto, para determinar la variación de las propiedades estéticas originadas por los consolidantes aplicados en los sustratos o producidas por los fenómenos de alteración de los materiales.

2.3.4. PROPIEDADES MECÁNICAS

Uno de los principales objetivos de la consolidación es restituir la resistencia mecánica perdida al material para que pueda seguir manteniendo su estabilidad física y restablecer su resistencia a los procesos de alteración.

Cuando el material pétreo se encuentra muy debilitado por el deterioro sufrido, se debe aplicar algún consolidante para recuperar su resistencia. Lo ideal es aportar al material al menos la resistencia que tenía originariamente para que pueda soportar futuros esfuerzos [DOEHNE y PRICE, 2010]. Para determinar los resultados de la aplicación de los consolidantes en la mejora de la cohesión de los materiales se miden algunas propiedades mecánicas globales como son las resistencias a compresión y la flexotracción.

La resistencia es la propiedad que determina su comportamiento bajo fuerzas mecánicas externas, siendo el resultado de la consistencia de sus componentes y las conexiones intracristalinas. Este comportamiento se expresa por medio del estrés crítico que causa la ruptura de un material [RILEM III.5, 1980].

Hay que tener en cuenta que se trata de ensayos destructivos que, aunque aportan datos relevantes relacionados con la capacidad de consolidación, requieren una cantidad de muestra importante, lo que en estudio de monumentos u obras de arte supone una limitación. En estos casos habría que trabajar con probetas de material similar al original.

2.3.4.1. RESISTENCIAS MECÁNICAS

A pesar de su carácter destructivo, los ensayos de resistencia a la tracción y a la compresión son los más representativos para evaluar el grado de restablecimiento de la cohesión del material deteriorado tras la aplicación de consolidantes [ALCALDE et al.,1990].

La alta resistencia a compresión es, además, la principal característica estructural de morteros y hormigones de cemento que viene condicionada por múltiples variantes; tipo de cemento, adiciones, aditivos, relación agua/cemento, áridos, tipo de curado, etc. Guarda también una estrecha relación con la porosidad total del material [TANAKA y KURUMISAWA, 2002]. Existen varios modelos que vinculan ambos parámetros [KUMAR y BHATTARCHARJEE, 2003]. El de Olivares [OLIVARES et al., 2004] (ecuación 2.1), desarrollado para hormigones, resulta de especial interés para los técnicos de restauración de este tipo de obras ya que permite conseguir una aproximación de los valores de resistencia sin pretender sustituir los valores de laboratorio:

$$R = 0,2P^2 - 9,6P + 127,7 \quad [\text{OLIVARES et al., 2004}] \quad (\text{ec. 2.1})$$

R = resistencia a compresión (MPa) (para porosidades comprendidas entre 7,2 - 22,5%)

P = porosidad (% vol.) (después de mantener la probeta hirviendo en agua durante 5 horas)

Otras investigaciones correlacionan los coeficientes de difusión de los cloruros y el esfuerzo a la compresión, verificando que el aumento de este último es un indicador que predice una mejora en la resistencia a la penetración de los cloruros en el cemento [PIHLAJAVAARA y PAROLL, 1975; ZHANG y LI, 2011].

Coexisten distintas posturas contradictorias sobre la relación entre resistencia a la compresión y permeabilidad [ZHANG y LI, 2011]. Algunos autores las corresponden mediante ecuaciones [ARMAGHANI et al., 1992; MOHR et al., 2000], mientras que otros expresan que no existe asociación entre estos parámetros [ZHANG y LI, 2011].

2.3.4.2. MÓDULO DE ELASTICIDAD

El empleo de sistemas de medición o análisis no destructivos es una prioridad cuando analizamos el patrimonio. A través de uno de estos ensayos, la espectroscopía de resonancias acústicas, es posible conocer las propiedades mecánicas de los materiales mediante la determinación de las velocidades de propagación del sonido en los modos longitudinales y transversales [CASALI et al., 2007; ROSELL y CANTALAPIEDRA, 2011]. La onda de deformación o de vibración se propaga a una velocidad (γ) que depende de la naturaleza del material que lo compone, siendo su valor función del módulo de elasticidad dinámico o módulo de Young y de la densidad del material, según la ecuación 2.2:

$$\gamma = \sqrt{E_d / \rho} \quad (\text{ec. 2.2})$$

E_d = módulo de elasticidad dinámico o módulo de Young [N/m²]

ρ = densidad del material [kg/m³]

El módulo de Young es una medida de la firmeza de una roca cuando debe oponer resistencia a una deformación. Cuanto mayor es su valor, mayor resistencia presenta a la ruptura [OSORIO, 2001].

Este tipo de estudios es de especial interés en patrimonio de grandes dimensiones donde es necesario conocer el comportamiento deformacional bajo tensión de un material que puede afectar a la solidez del conjunto [ICCROM, 1982]. También puede ser usado con muestras de pequeñas dimensiones [CASALI et al., 2007].

Los resultados del módulo de Young se alcanzan bajo presunciones simplificadas, dado que las expresiones utilizadas en los cálculos son válidas en medios isótropos y homogéneos, mientras que los morteros de cemento no cumplen estrictamente esta condición [ROSELL, 2011].

2.3.5. COMPOSICIONALES POR MEDIO DE ESPECTROSCOPÍAS

El uso de técnicas espectroscópicas para estudio molecular del patrimonio pétreo es cada vez más común, puesto que posibilita el emplear sistemas portátiles no invasivos ni destructivos por medio de análisis in situ [MILIANI et al., 2007 (a)].

2.3.5.1. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA (ATR-IR)

La reflexión total atenuada (ATR) se emplea para el análisis de materiales donde el objetivo es conocer la composición de la superficie [FERRER, 2005].

Las moléculas al ser irradiadas con luz infrarroja pueden absorber esa radiación experimentando un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de sus movimientos de rotación y/o de vibración [VAN DE MAREL y BEUTELSPACHER, 1976: 3]. Esas absorciones características en el espectro permiten la identificación de grupos funcionales, como los del esqueleto o las cadenas de los consolidantes [COATES, 2000].

2.3.5.2. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (^{29}Si NMR Y $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ CP/MAS NMR)

La resonancia magnética nuclear permite conocer las posibles interacciones moleculares que se producen entre substratos y tratamientos de conservación-restauración [CARMONA-QUIROGA et al., 2010]. Es una técnica que se basa en las propiedades magnéticas de ciertos núcleos pudiendo proporcionar información sobre el número y tipo de entidades químicas de una molécula. El desplazamiento químico, la forma y el tamaño de los picos del espectro registrado son indicadores de la estructura química [SOBRADOS, 2012].

Se utiliza ampliamente en la caracterización de cementos, permitiendo comprender la nanoestructura del gel C-S-H (silicato cálcico hidratado), el mayor producto de hidratación del cemento Pórtland y la fase principal implicada en la resistencia mecánica de la pasta [CONG y KIRKPATRICK, 1993].

Es, por tanto, una herramienta de gran utilidad para conocer la repercusión de los consolidantes en el desarrollo de la resistencia de la pasta de cemento.

2.4. TIPOS DE COMPUESTOS CONSOLIDANTES

2.4.1. CLASIFICACIÓN

A lo largo de la historia se han empleado diversos productos que han ido evolucionando hasta la actualidad adaptándose a los criterios de conservación, así como a las exigencias de cada monumento.

En los últimos 40 años, muchos profesionales de la restauración han experimentado con el uso de distintos tratamientos con el objetivo de consolidar materiales pétreos. Se han probado y validado resinas sintéticas (como las acrílicas, vinílicas, epoxídicas, etc.), compuestos organosilícicos, materiales fluorados, nanopartículas inorgánicas [CHELAZZI, 2012], así como multitud de combinaciones entre todos ellos [ROBSON, 1992; CASADIO y TONIOLO, 2004; MALUCELLI et al., 2005]. Muchos de estos productos están actualmente en experimentación en espera de mejorar sus prestaciones. En la tabla 2.4 se recogen los tratamientos más empleados en la actualidad en consolidación de geomateriales, aunque continuamente surgen nuevos productos, muchos de los cuales están actualmente siendo investigados; como es el caso de la hidroxiapatita [SASSONI et al., 2011], combinaciones de productos y multitud de aditivos o adiciones que tienen como objetivo mejorar sus características e interacción con el material a intervenir.

Tabla 2.4. Productos más empleados en la actualidad en consolidación de patrimonio

Consolidantes de Geomateriales					
ORGÁNICOS	Resinas acrílicas	Resinas vinílicas	Resinas epoxídicas		
INORGÁNICOS	Hidróxido de calcio	Hidróxido de bario	Nanopartículas de hidróxido de Ca, Mg y Ba, SiO ₂	Silicato de litio	Carbonatogénesis con bacterias
ORGANOSILÍCICOS	Silanos	Alquilsilano	Alcoxisilano		

A continuación se exponen las características más relevantes de cada grupo según los datos recogidos por varios autores [EARBORN, 1960; GRISSOM y WEISS, 1981; ALCALDE et al., 1990; MAXOVÁ, 2000; VILLEGAS et al., 2003; BAGLIONI y GIORGI, 2006].

2.4.1.1. CONSOLIDANTES INORGÁNICOS

La utilización de compuestos inorgánicos para la consolidación de materiales pétreos data de varios siglos atrás y alcanzó su máximo desarrollo en el XIX, cuando son aplicados productos como el hidróxido de bario (1860), silicatos alcalinos (1818) y compuestos de flúor, fundamentalmente fluorosilicatos (1861). Actualmente se siguen empleando en algunos países, aunque sus características mecánicas son claramente inferiores a las de los orgánicos. Además, algunos de ellos pueden inducir efectos contraproducentes en los soportes que aceleran su degradación [KROUSTALLIS, 2008: 129]. Así, los principales inconvenientes del hidróxido de calcio (agua de cal), uno de los productos más usados a lo largo de la historia en la consolidación de materiales calcáreos [ASHURST y DIMES, 1990; ROGRÍGUEZ-NAVARRO et al., 2005], han sido su incompleta conversión a carbonato cálcico (se carbonata al estar en contacto con el CO₂ atmosférico, en presencia de humedad) y, por tanto, incompleta consolidación [DOEHNE y PRICE, 2010], la dificultad de penetración y la formación de costras [PRICE, 1984; DANIELE et al., 2008]. Los mismos últimos problemas presentan los fluorosilicatos, mientras que los silicatos y aluminatos de sodio y potasio, que por hidrólisis precipitan en forma de óxido de Al (alúmina) y gel de sílice en el interior de los capilares, generan sales solubles como subproductos.

Los recientes desarrollos tecnológicos han permitido la sustitución de los consolidantes inorgánicos tradicionales, hidróxidos de Ca y Ba, y bicarbonato Ca [TIANO y CANTISANI., 2006], por nanopartículas de Ca(OH)₂ o por sistemas

biomineralizadores [TIANO et al., 1999; ZAMARRENO et al., 2009; RODRÍGUEZ-NAVARRO et al., 2015] con mejores resultados.

Las nanopartículas de hidróxido de calcio que se comenzaron a testar en pinturas murales [AMBROSI et al., 2001] se utilizan hoy en día en la consolidación de materiales pétreos en base cal [BAGLIONI et al., 2006; ZIEGENBALD, 2008] al presentar ventajas sustanciales con respecto al hidróxido de calcio tradicional (agua de cal): el menor tamaño de las partículas les confiere una mayor superficie para reaccionar y una mayor facilidad para penetrar en el material a consolidar [SEQUEIRA et al., 2006]. Además, su disolución en alcohol (etílico o isopropílico normalmente), con menor tensión superficial que el agua, también favorece la penetración y evita la migración de sales. No obstante, para evitar halos blanquecinos se recomienda su aplicación con brocha a través de un papel japonés sobre la superficie, sobre el que se coloca una capa de pulpa de papel húmeda cubierta por un plástico de polietileno.

La carbonatación del hidróxido de calcio produce un aumento de volumen del 10%, ya que el volumen molar de la portlandita es de $33,1 \text{ cm}^3$ y de la calcita es de $36,9 \text{ cm}^3$, provocando una disminución de la porosidad total. A pesar de ello, hay que tener en cuenta que este es un proceso largo que puede durar años [PAPAYIANNI y STEFANIDOU, 2001]. Los cristales de morfología plano-hexagonal y dimensiones inferiores a 100 nm [AMBROSI et al., 2001] se carbonatan en los espacios intergranulares de los materiales tratados sin cubrir completamente los poros originales (los revisten, disminuyendo, por tanto, su dimensiones), facilitando así la transpiración. El carbonato cálcico formado se puede encontrar anhidro, en forma de calcita (la fase termodinámicamente más estable), aragonito o vaterita o hidratado (monohidrocalcita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ikaita ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)) o carbonato amorfo [GÓMEZ-VILLALBA, 2012].

Existen distintos estudios que evalúan las condiciones que favorecen los procesos de carbonatación y su influencia en las propiedades físicas e hídricas de los materiales tratados [DHEILLY et al., 2002; LÓPEZ-ARCE, 2009; LÓPEZ-ARCE et al., 2010]. En líneas generales, a menores HR (humedades relativas) la velocidad de

carbonatación es más lenta y las partículas de carbonato cálcico que precipitan son más pequeñas y con una cristalinidad menor que a HR superiores. De los tres polimorfos anhidros de CaCO_3 , la vaterita se forma a bajas HR (< 54%), el aragonito precipita junto con la vaterita a HR superiores (> 75%), mientras que la calcita lo hace a HR > 90%. [EL-TURKI et al., 2007; LÓPEZ-ARCE et al., 2010].

Estas nanopartículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se han utilizado más recientemente en combinación con fosfato de amonio para promover la precipitación de apatita que forma uniones más consistentes [YANG et al, 2011].

Para la consolidación de materiales pétreos silíceos, las nanopartículas de SiO_2 se emplean como aditivo para mejorar las prestaciones de los consolidantes organosilícicos [MILIANI et al., 2007 (b); DE FERRIA et al., 2011] e incluso para consolidación de pétreos, yeso y de superficies pictóricas⁸. No obstante, en la elaboración de morteros y hormigones se adiciona humo de sílice (microsílice) [EL SOKKARY et al., 2004; SIDDIQUE, 2011] o, más recientemente, nanosílice [NAZARI y RIAHI, 2011 (a y b); ZHANG y LI, 2011], aprovechando su alta superficie específica que facilita una mayor reactividad química, para aumentar sus resistencias mecánicas, reducir la permeabilidad y aportar una mayor resistencia al ataque químico por cloruros, ácidos y sales.

2.4.1.2. CONSOLIDANTES ORGÁNICOS

Los polímeros sintéticos se empiezan a emplear en el campo de la construcción a partir de mediados del siglo XX y durante este siglo han jugado un papel importante en la consolidación de materiales pétreos. La posibilidad de formular productos sintéticos con propiedades muy diversas y de combinarlos con otros productos no

⁸ <http://www.ctseurope.com/dettaglio-news.php?id=118> Acceso: 15-8-2012.

orgánicos y aditivos, favoreció la proliferación de investigaciones en busca de nuevos tratamientos de consolidación adecuados a cada problemática.

Los productos sintéticos más empleados en consolidación de materiales pétreos han sido las resinas termoplásticas (acrílicas y vinílicas) (figura 2.4) y las termoestables (epoxídicas, poliuretano y de poliéster), aunque su uso ha ido variando a lo largo de los años, llegando en la mayoría de los casos a ser sustituidos por nuevos materiales que ofrecían mejores resultados (silicato de etilo, nanopartículas, microemulsiones, etc.).

Los polímeros orgánicos muestran propiedades muy diferentes a las de los geomateriales, como sus coeficientes de dilatación térmica, generalmente superiores, que originan tensiones entre el consolidante y el sustrato al producirse cambios térmicos. Su principal ventaja es su alto poder adhesivo, si bien la consolidación puede afectar solo a los primeros milímetros de la piedra, favoreciendo la recristalización de las sales por debajo de la superficie que puede dar lugar a desprendimientos. Además de las posibles dificultades de penetración, que varían de un polímero a otro según su peso molecular, presentan múltiples desventajas como son: su foto-oxidación [CHIANTORE y LAZZARI, 2001], difícil reversibilidad con el tiempo [FAVARO et al., 2007; GRASSI et al., 2009], sensibilidad al biodeterioro [CAPPITELLI y SORLINI, 2008], incompatibilidad con el material pétreo [PRICE, 1984] o pérdida de sus propiedades hidro-repelentes.

Hoy en día, las resinas acrílicas (polímeros de ésteres del ácido acrílico, metacrílico y sus derivados) son todavía las más empleadas de este grupo (figura 2.4 b), por presentar buena resistencia fotoquímica, bajo peso molecular y sensibilidad baja al agua [SEPULCRE, 2001], resultando el polimetilmetacrilato el polímero considerado más adecuado para este fin. Con el objetivo de mejorar sus propiedades, principalmente la capacidad de penetración, se están testeando en combinación con otros productos: con siliconatos para favorecer la penetración [HANNA, 1984; MAMMERI et al., 2006], con acrilonitrilos para aumentar su resistencia química [CABRERA, 1997] o con compuestos fluorados para mejorar su resistencia y

estabilidad fotoquímica [SEPULCRE, 2001; LING et al, 2008], entre otros. Recientemente se han desarrollado microemulsiones acrílicas con menor tamaño molecular, con dimensiones nanométricas, que favorecen la capacidad de penetración del tratamiento en el soporte [BORGIOI et al., 2008].

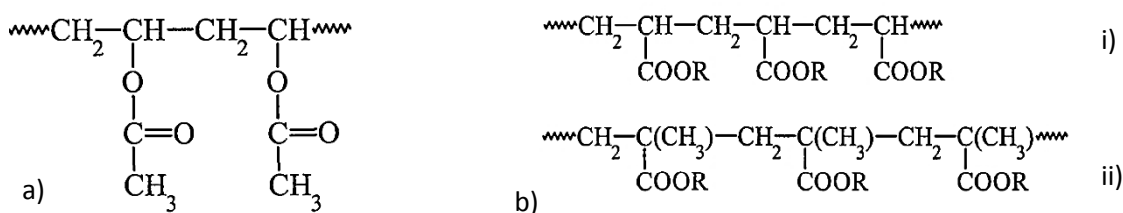


Fig. 2.4. Estructura química del: a) acetato de polivinilo; b) de los polímeros acrílicos (i-poliacrilatos / ii-polimetacrilatos) [SEPULCRE, 2001]

Las resinas epoxídicas (con enlaces cruzados, fruto de reacciones entre grupos epóxidos y grupos $-\text{NH}_2$, o grupos ácidos $-\text{COOH}$ o sus derivados) se emplean cuando es necesario aumentar la resistencia mecánica o favorecer la adhesión al sustrato (figura 2.5). Sus principales inconvenientes son la irreversibilidad, los notables cambios cromáticos que se producen tras el tratamiento y un alto peso molecular que dificulta la penetración, obstáculo que, en muchos casos, se supera optimizando la metodología de aplicación [SELWITZ, 1992; FERREIRA y DELGADO, 2008].

Otros productos, como las resinas de poliéster o poliuretano, están actualmente en desuso por sufrir un envejecimiento muy prematuro en forma de cambios cromáticos y pulverulencias [FORT, 2007], aunque recientes investigaciones buscan mejorar sus propiedades [WANG et al., 2010].

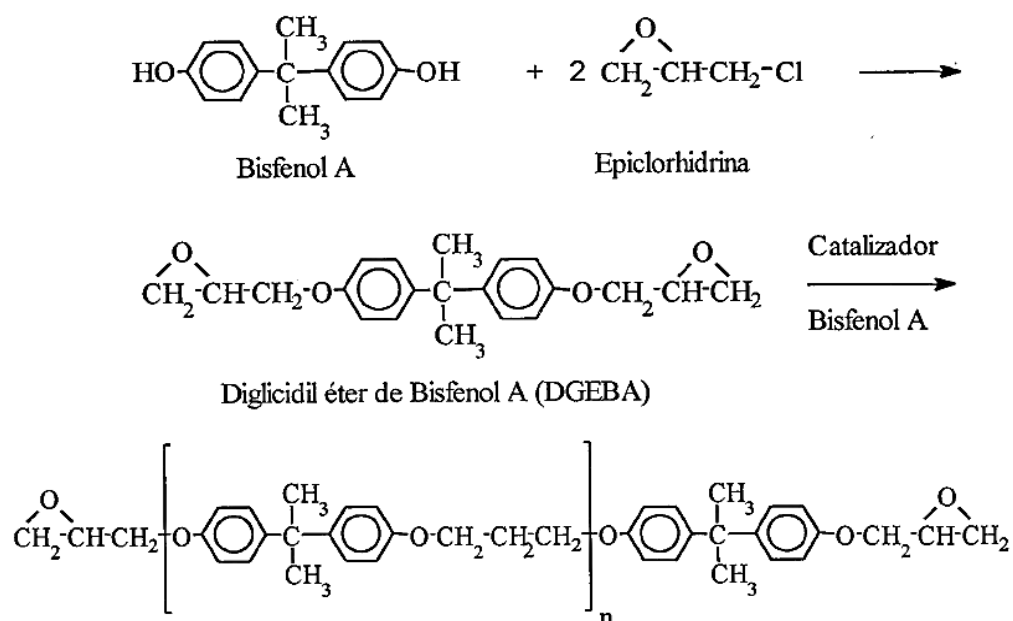


Fig. 2.5. Reacción de formación de una resina epoxi [SEPULCRE, 2001]

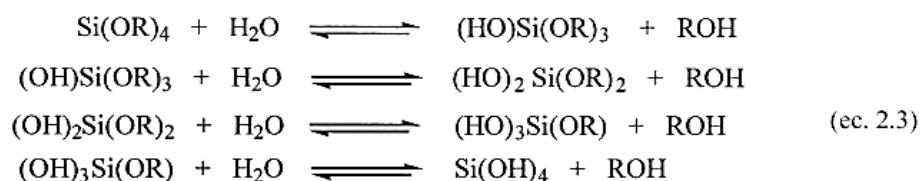
2.4.1.3. CONSOLIDANTES ORGANOSILÍCICOS

Los compuestos organosilícicos son los productos más usados en la actualidad en consolidación de geomateriales en obras ubicadas en exterior [FERREIRA y DELGADO, 2008]. En el año 1861 encontramos las primeras referencias sobre estos productos, y hacia 1925 se registran varias patentes sobre su uso en consolidación de materiales de construcción [ALCALDE et al., 1990]. Principalmente recomendados para tratamiento de piedras silíceas, son considerados por un buen número de investigadores como los consolidantes más prometedores por su capacidad de penetración, ligera reducción de la permeabilidad al vapor y resistencia al deterioro [WHEELER, 2005; DOEHNE y PRICE, 2010]. Se pueden considerar como productos

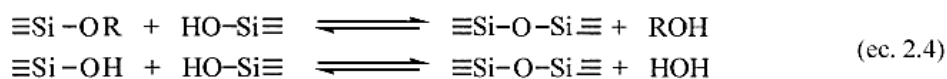
intermedios entre los inorgánicos y orgánicos puesto que forman estructuras reticulares semejante a la del sílice [ALCALDE et al., 1990].

Los alcoxisilanos, Si(OR)_4 , y los alquilalcoxisilanos, $\text{SiR}_n(\text{OR})_{4-n}$, ambos con enlaces C-O fácilmente hidrolizables, son los más comunes. Reacciones de hidrólisis y condensación (figura 2.6; ecuaciones 2.3-2.5) [LAZZARINI y LAURENZI-TABASSO, 1986] conducen a la formación de un esqueleto de átomos de silicio y oxígeno, entre los poros del material y la parte inorgánica y polar de los consolidantes (cadena silicónica) [ALCALDE et al., 1990]. La parte orgánica y no polar (grupos alquílicos) puede, en ocasiones (si continúa anclada a los átomos de silicio (SiR_n)), crear una barrera hidrófoba.

HIDRÓLISIS



CONDENSACIÓN



REACCIÓN GENERAL

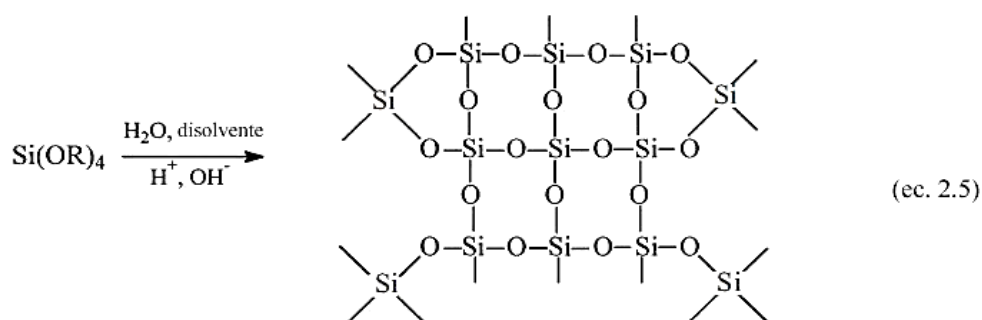
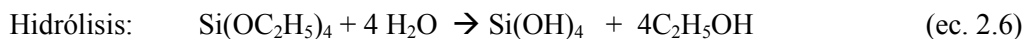


Fig. 2.6 Reacciones de hidrólisis y condensación de los alcoxilanos [WEN, 2001]

Las principales ventajas de estos productos son: su capacidad de penetración, debida a su baja viscosidad y tamaño molecular (por ejemplo, las moléculas de silano, de 10 a 15 Å, pueden penetrar en la estructura porosa del hormigón (20-200 Å) [KUS, 2002]), además de su estabilidad química debida a la alta energía de los enlaces Si-O (es de 445 kJ/mol, superior a la de, por ejemplo, enlaces C-C de 346 kJ/mol [PATWARDHAN et al., 1997]). Además, no tienen tendencia a formar dobles enlaces conjugados (más reactivos, que derivan en la ruptura de la cadena y amarilleo) [CHAROLA et al., 1984 (b)].

Uno de los consolidantes más frecuentemente usado, basado en alcoxisilanos, es el silicato de etilo (normalmente referido como TEOS (tetraetoxisilano); $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ o $\text{Si}(\text{OEt})_4$). Al aplicarlo sobre el material a consolidar y en contacto con la humedad atmosférica y con el agua adherida a las paredes de los poros o de los capilares hidroliza (formación de grupos silanoles; Si-OH) liberando alcohol etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (ecuación 2.6). El alcohol se evapora y, por un proceso de condensación /deshidratación, precipita gel de sílice (SiO_2) en la estructura porosa del material [CABRERA, 1998; PEREYRA y GIUDICE, 2008] (ecuación 2.7).



En general, se piensa que la hidrólisis es casi completa alrededor de tres semanas después del tratamiento, aunque después de este tiempo el efecto consolidante continúa aumentando [ESBERT et al., 1997]. No obstante, las reacciones son más rápidas a humedades y temperaturas altas, pero el grado de endurecimiento alcanzado es superior a humedades relativas bajas [PIACENTI et al., 1995].

El pH del medio o del catalizador modifica la estructura del consolidante. En condiciones ácidas se generan cadenas poco ramificadas frente a las más ramificadas y compactas producidas bajo condiciones básicas [BRINKER, 1988].

La principal ventaja del silicato de etilo es que permite que el material sobre el que se aplica siga respirando gracias al desprendimiento de alcohol etílico que evita que se llenen los poros [ALCALDE et al., 1990; PIACENTI et al., 1995], con lo que es posible la reaplicación del tratamiento cuando sea necesario. Su principal inconveniente es su tendencia a agrietarse dentro de los poros de la piedra (fase gel) durante el secado, lo que limita el desarrollo de resistencias [BRUS y KOTLIK, 1997; MOSQUERA et al., 2008]. El agrietamiento del consolidante depende del tipo de material a consolidar y es superior de modo aislado que aplicado sobre el soporte [ROGRIGUES y DELGADO, 2011].

En estudios muy prometedores la adición de nanosílice al silicato de etilo reduce la contracción de la red del gel durante su polimerización durante ciclos termales [MILIANI et al., 2007 (b)]. Otros proyectos de generación de nuevos productos proponen la adición de sílice coloidal a la solución inicial de TEOS para aumentar el tamaño de poro y el volumen poroso del gel, evitando la reducción de la transpiración del material pétreo [ESCALANTE et al., 2000; WEN, 2001: 7617; ILLESCAS, 2012].

En definitiva, consolidantes organosilícicos se combinan con otros polímeros [PUTERMAN et al., 1996; TONIOLO et al., 2002; MAZZOLA et al., 2003; CARDIANO et al., 2005; MAMMERI et al., 2006; SON et al., 2009] u otras partículas modificadoras [GIANNELI, 1998; AGGELAKOPOULOU et al., 2002; MOSQUERA et al., 2003; KIM, 2009; ZÁRRAGA et al., 2010; ILLESCAS y MOSQUERA, 2011] para optimizar sus propiedades: mejora del coeficiente de dilatación térmica, de la resistencia mecánica y reducción de la formación de fisuras, etc.

En cualquiera de los tres grandes grupos de consolidantes (inorgánicos, orgánicos y organosilícicos) existe una gama de productos muy amplia, extensamente recogida en la literatura científica [LAZZARINI y LAURENZI-TABASSO, 1986; ALCALDE et al., 1990; CARBONELL, 1993; DURÁN, 1996; MINGARRO, 1996; ESBERT, 1997; GÓMEZ DE TERREROS, 2000; VILLEGAS et al., 2003; 2008; FORSYTH, 2008; GARCÍA DE MIGUEL, 2009; GISBERT, 2009; DOEHNE y PRICE, 2010] con características

particulares, que sería necesario conocer y validar de modo individualizado para cada caso. Del mismo modo, cada producto se comporta de manera distinta sobre materiales o circunstancias diferentes, por lo que es necesario un estudio particular (in situ y en laboratorio) previo a su selección como consolidante de un determinado bien cultural. La combinación de todos estos productos abre últimamente múltiples vías de investigación en la búsqueda de tratamientos que optimicen los resultados sobre cada tipo de material. Así, por ejemplo, en investigaciones recientes se ha ensayado una mezcla de agua de cal aditivada con un 5% de silicato de etilo para consolidar morteros de cal a través de la formación de un gel de sílice amorfo [BORSOI et al., 2012]. En cualquier caso, la variedad de productos, sus posibilidades de disolución y aplicación son tan diversas que muchos de estos inconvenientes pueden ser minimizados.

2.4.2. NANOTECNOLOGÍA

El desarrollo de la nanociencia y de la nanotecnología estos últimos años han facilitado la creación de nuevos materiales con escala nanométrica que aportan ventajas respecto a los materiales tradicionales. El concepto de nanotecnología fue presentado en 1959 por el físico Richard Feynman, aportación que abrió la posibilidad de controlar el material a escalas nanométricas (un nanómetro es la millonésima parte de un milímetro) [AGUILAR, 2007]. Los nanomateriales poseen al menos una de sus dimensiones en el intervalo de 1-100 nanómetros lo que facilita que se disponga de un área específica mayor, con la consecuente posibilidad de incrementar la velocidad de las reacciones [FORT y ÁLVAREZ, 2011]. Estas propiedades especiales aportan mejoras en las resistencias y en la microestructura de materiales diversos, morteros de cemento incluidos [LI et al., 2004]. Así, en la actualidad se investiga el uso de nanopartículas de materiales inorgánicos en la conservación de papel [GIORGI et al., 2005], madera

[GIORGI et al., 2009], pinturas murales o materiales pétreos [BAGLIONI y GIORGI, 2006; DEI y SALVADORI, 2006; LÓPEZ-ARCE et al., 2011].

El empleo de hidróxidos de distintos elementos químicos es, desde hace unos años, un elemento común en la conservación del patrimonio. Los hidróxidos de calcio y de magnesio, los más comunes, se emplean con frecuencia en consolidación de pétreos y realcalinización de materiales celulósicos, y los de estroncio, en la eliminación de sales en soportes pétreos. También se están empleando óxidos de silicio en la consolidación de rocas silíceas y morteros e incluso de titanio, magnesio, paladio, zinc y plata como biocidas [GÓMEZ-VILLALBA et al., 2010].

2.4.3. MÉTODOS DE APLICACIÓN DEL PRODUCTO

La consolidación persigue reducir la tasa de deterioro de un material a través del restablecimiento de las uniones entre sus partículas mediante la aplicación de productos con poder adhesivo [VILLEGAS et al., 2003; ASTM E2167-01:2008].

El éxito de la consolidación depende no solo de las características físico-químicas de los consolidantes y de los materiales sobre los que estos se fijan, sino también de la forma de aplicación de los productos y de la profundidad de penetración que estos alcanzan dentro de la matriz porosa de los sustratos [FERREIRA y DELGADO, 2008].

Los factores que influyen en la profundidad de penetración son, según indica Rosario Villegas [2007]: la naturaleza del consolidante y disolvente; la concentración, viscosidad y tensión superficial de la solución; el tiempo de contacto entre el material y la solución; las condiciones ambientales (temperatura y humedad relativa) y la porosidad del material.

La metodología de aplicación de consolidantes, empleada en las distintas investigaciones, es muy variada: normalmente se aplican con brocha [MADRUGA et al., 1992], spray [ROSSI-MANARESI y TUCCI, 1984; ESBERT et al., 1992; CASELI y KAGI, 1995; PINTO y RODRÍGUEZ, 2008], por inmersión total [NISHIURA, 1987; VALDEÓN, 1989; PÉREZ, 1995] o parcial [SANTAMARÍA et al., 1998; DOEHNE y PRICE, 2010] o con pipetas (goteo) [MÉRINDOL, 1994] y los materiales los absorben por capilaridad. Los comúnmente empleados en la consolidación de geomateriales de grandes dimensiones en exterior son esencialmente los dos primeros, jugando con el empleo de soluciones muy diluidas, cada vez más concentradas en cada nueva aplicación para favorecer la penetración de los productos. Bien por el mayor tamaño de la obra o bien por la dificultad de mantener un buen contacto entre el producto y el material por un tiempo suficientemente largo, cuando el tratamiento se aplica in situ es más difícil alcanzar una buena profundidad de penetración. Existen diversos procedimientos para optimizar la penetración de los productos: aplicación del producto en caliente para reducir su viscosidad, cubrir la superficie con un film de polietileno impermeable para retrasar la evaporación, empleo de compresas (papeas⁹) o almohadillas (de algodón hidrófilo [LAZZARINI y LAURENZI-TABASSO, 1986]; de papel de filtro [SANTAMARÍA et al., 1998]; de fibra sintética de resina [NISHIURA, 1995]) sobre la que se aplica la solución por goteo, etc.

En obras de pequeñas dimensiones o en laboratorio se optimiza el contacto entre consolidante y material con el empleo de vacío [TÖRÖK, 2008].

En algunas ocasiones, las muestras se preparan especialmente antes de la aplicación de los consolidantes, secándolas hasta obtener pesadas constantes [NISHIURA, 1987], eliminando sus costras superficiales [ROSSI-MANARESI y TUCCI, 1984], sellando algunas de sus caras con resinas (ej. resina epoxi o cera fundida [CLIFTON, 1984; MADRUGA et al., 1992; CASELLI y KAGI, 1995] y aplicando el producto por el resto de la superficie, o impregnándolas previamente con el solvente del consolidante [VALDEÓN, 1989].

⁹ RICO MARTÍNEZ, L. y MARTÍNEZ CABETAS, C. (2003): *Diccionario técnico Akal de conservación y restauración de bienes culturales*. Ediciones AKAL, p. 157.

Respecto al tiempo de contacto del producto, en la mayoría de los casos analizados, o bien se cesa el contacto entre el material a consolidar y el producto una vez se produce la saturación [PROUDFOOT et al., 1988], o bien se pauta un número determinado de manos a aplicar [ALGOZZINI et al., 2004] o tiempo [CLIFTON, 1984]; estipulados previamente o cuando se alcanza una masa constante tras la evaporación de los disolventes [SANTAMARÍA et al., 1998]. En las fuentes consultadas, en el caso de aplicaciones por capilaridad, el tiempo de inmersión oscila entre los 10 minutos [VILLEGAS et al., 1992; LUKASZEWICZ, 1995] y los 5 días [CHAROLA et al., 1984 (a)], a excepción de los productos que muestran una rápida polimerización [VALDEÓN, 1989].

El periodo de reposo previo a la ejecución de los análisis depende del producto aplicado, encontrando tiempos desde 20 días a los 2 meses [VALDEÓN, 1989; CASSELLI y KAGI, 1995; NISHIURA, 1995]. Algunos investigadores provocan un secado inicial [VALDEÓN, 1989], sin embargo, otros los someten a condiciones de humedad y temperatura concretas [CASELLI y KAGI, 1995; LITHMAN y RIECKEN, 1995; LUKASZEWICZ, 1995; SANTAMARÍA et al., 1998].

En la mayoría de las investigaciones consultadas se observa que, con frecuencia, no se recurre a un protocolo normalizado para la aplicación de consolidantes en piedras naturales, de hecho, los productos se emplean generalmente, siguiendo las proporciones indicadas en la ficha técnica y facilitadas por el proveedor [SANTAMARÍA et al., 1998]. Únicamente la ASTM E2167-01:2008 (Guía estándar para la selección y uso de consolidantes de piedra) establece un protocolo de actuación, si bien diversas normativas, incluida la ASTM, recogen diversos métodos de ensayos para evaluar el comportamiento de los materiales tratados (ASTM E96-00: métodos de prueba estándar para la transmisión de vapor de agua; UNE-EN 15886:2011. Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. Medición del color de superficies; UNE-EN 12370:1999. Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la cristalización de las sales; Recomendación NORMAL 44/93 (ICR-CNR). Absorción de agua a baja presión; RILEM Método de prueba II.4. Tubo de ensayo de absorción de agua, etc. En relación a la conservación

de materiales artificiales también existe normativa específica: WTA Merkblatt 3-16-10/D: 2009-12. Restauración de piedra artificial; WTA Merkblatt 5-6-99/D:2001-07. Protección y conservación del cemento: evaluación de estructuras de hormigón, etc.

CAPÍTULO 3.

MATERIALES Y MÉTODOS

[*“Para la Restauración, todo el trabajo crítico consiste precisamente en comprender la naturaleza propia de cada una de las singularidades que conforman la superficie de cada Monumento e incluso de cada zona, cuya protección es la razón de ser de nuestro trabajo”* [CABRERA, 1998]]

Para alcanzar los objetivos descritos en el capítulo anterior se elaboraron probetas de mortero de cemento Pórtland y se seleccionaron una serie de productos comerciales con los que se impregnaron. Las probetas de mortero se caracterizaron desde distintos puntos de vista para valorar el efecto de cada tratamiento en sus respectivas propiedades físicas, mecánicas e hídricas. Se estudiaron además las posibles interacciones moleculares entre la pasta de cemento y cada producto y las modificaciones estructurales (moleculares) que sufren los consolidantes durante su curado a distintos tiempos y humedades relativas.

3.1. MATERIALES

3.1.1. DISEÑO DEL MORTERO PARA LA FABRICACIÓN DE LAS PROBETAS

En el diseño se tuvo en cuenta la importancia de crear un mortero con elevada porosidad, con el doble objetivo de simular condiciones de deterioro de un mortero de

cemento que requiriese consolidación y de facilitar la penetración de los tratamientos al interior. Para alcanzarlo se empleó arena normalizada (UNE-EN 196-1:2005) sin áridos finos (se tamizó y se tomó la fracción de diámetro superior a 1 mm) y se fabricó un mortero con una relación alta de árido respecto al cemento, cemento : arena = 1 : 5.

Las probetas se elaboraron con Cemento Pórtland CEM I 42,5N/SR, una relación agua: cemento = 1 : 2 y la citada relación cemento : arena = 1 : 5.

Los morteros se amasaron de acuerdo a la norma UNE EN-196:1:2005 y para elaborar las probetas se utilizaron moldes de diferente tamaño en función al ensayo al que se fuesen a someter. Tras 24 horas de curado en cámara húmeda a 21°C y HR > 95% las probetas se desmoldaron y se curaron bajo agua durante otros 27 días a la misma temperatura.

Se fabricaron las probetas (figura 3.1) con las siguientes dimensiones:

- 110 probetas prismáticas de 1 x 1 x 6 cm.
- 22 probetas prismáticas de 6 x 7 x 1 cm.



Fig. 3.1. Probetas prismáticas empleadas en los ensayos físicos.

3.1.2. PRODUCTOS SELECCIONADOS PARA LOS ENSAYOS

Siguiendo las recomendaciones de afinidad y compatibilidad sugeridas para los materiales empleados en conservación y restauración, uno de los objetivos principales es lograr la consolidación del mortero de cemento mediante la formación de un gel C-S-H, precipitación de partículas de dióxido de silicio o de carbonato de calcio en el interior del material, a partir de la aplicación o combinación de silicato de etilo (TEOS), dispersiones de nanosílice y/o hidróxido de calcio, y que a su vez obedezca al resto de los requisitos mínimos establecidos para la intervención de patrimonio. En la tabla 3.1 y en la figura 3.2 se muestran algunas de las características de los productos utilizados.

Tabla 3.1. Características físico-químicas de los consolidantes empleados en este estudio. Información de los fabricantes

CONSOLIDANTE	NANORESTORE® [CTS, 2012]	ESTEL1000® [CTS, 2012]	MEYCO MS 685® ¹⁰ [BASF 2013]	NANOESTEL® [CTS, 2011]
COMPOSICIÓN	Nanopartículas de hidróxido de calcio	Tetra-etil-orto-silicato	Nanopartículas de dióxido de silicio	Nanopartículas de dióxido de Si
FABRICANTE	CTS	CTS	BASF	CTS
ACRÓNIMO	NC	SIL (TEOS)	NS1	NS2
SOLVENTE	Alcohol Isopropílico desnaturalizado	White Spirit D40	Agua	Agua
DENSIDAD (20°C)	0,8 g/cm ³	0,97 kg/l	1,134 ±0,03 g/cm ³	1,1-1,3 g/cm ³
VISCOSIDAD	2,75 mPas (25°C)	4,9 mPas (20°C)	< 30 mPas (20°C)	6-8 mPas (20°C)
PRINCIPIO ACTIVO	-	75% (wt.) min.	-	30%
RESIDUO SECO	0,5%	35%	-	-
DIMENSIONES PARTÍCULAS	< 100nm	-	-	< 20 nm
pH	7,2	-	10 ±1	9,5-10,4
ASPECTO EN LÍQUIDO	Blanco opaco	Incoloro	Blanco opaco	Incoloro

¹⁰ Actualmente registrado como MASTERROC® MS 685

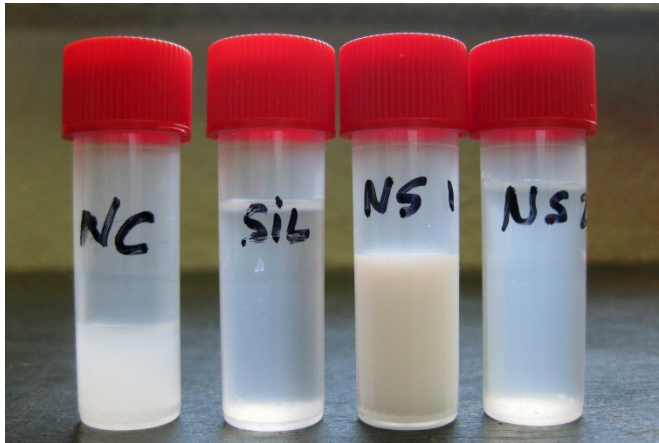


Fig. 3.2. Productos base seleccionados. De izquierda a derecha: nanopartículas de hidróxido cálcico (NC (NANOESTORE ®)), silicato de etilo (SIL (ESTEL 1000 ®)), nanopartículas de dióxido de silicio (NS1 (MEYCO MS 685 ®) y NS2 (NANOESTEL ®))

3.1.2.1. METODOLOGÍA DE APLICACIÓN

Los 4 productos (tabla 3.1) se usaron en la concentración recomendada por el fabricante, sin diluir. También se combinaron entre sí (tabla 3.2) con el objetivo de mejorar sus propiedades y conseguir una mayor afinidad con el mortero de cemento. A través de la literatura científica descubrimos diversas adiciones de partículas que aspiran a optimizar las propiedades y eficiencia de consolidantes en la línea de esta investigación [MILIANI et al., 2007; MOSQUERA y DE LOS SANTOS, 2009; BORSOI et al., 2012].

Todos los productos se aplicaron por goteo hasta el rechazo aparente (con una sola mano) para simular los tratamientos que se llevarían a cabo en una situación real sobre una única cara (la de mayor superficie) de las probetas. El rechazo aparente se consideró que se alcanzaba cuando la superficie permanecía humectada durante al menos 1 minuto [FERREIRA y DELGADO, 2008]. Los productos que no se podían mezclar directamente, por combinarse con gran rapidez dificultando su absorción, se aplicaron en dos días consecutivos, escogiendo el orden en base a pruebas de idoneidad realizadas previamente, tal y como se muestra en la tabla 3.2, en la que se

recoge la cantidad media de cada producto aplicado en probetas de distintas dimensiones. En la primera aplicación se midieron los mililitros máximos absorbidos hasta saturación a un minuto y se tomó como referencia para el resto de probetas y combinaciones.

Tabla 3.2. Cantidad de producto consumida por los morteros (M) en cada aplicación

Denominación	GASTO EN ML		(2° producto)	
	1x1x6cm	6x6x1cm	1x1x6cm	6x6x1cm
M1 NC	0,8	7	-	-
M2 SIL	0,65	4,5	-	-
M3 NS1	0,2	1,5	-	-
M10 NS2	0,2	1,5	-	-
M4 SIL+ NC (1:4)	0,16	1,12		
M5 SIL+ NC (4:1)	0,49	3,37		
M6 NS1+NC (1:6)	0,2	1,5	1,2	9
M7 NS1+NC (3:2)	0,2	1,5	0,13	1
M8 NS1+SIL (1:9)	0,07	0,5	0,6	4,5
M9 NS1+SIL (1:1)	0,2	1,5	0,2	1,5
M11 Blanco	-	-	-	-

Para la aplicación de nanopartículas de hidróxido de calcio, de forma individual o en mezclas, se siguieron las recomendaciones metodológicas del fabricante para evitar velos de carbonatos en superficie: colocación de papeta de pulpa de papel húmeda durante 8 horas sobre papel japonés de 9 gr. cubierta de film transparente de tereftalato de polietileno (figura 3.3).



Fig. 3.3. Aplicación de pulpa de celulosa y film de polietileno tras la aplicación de las nanopartículas de hidróxido de calcio (M1)

Con el fin de poder comparar la influencia que confiere la mayor concentración de un consolidante respecto al otro las mezclas se prepararon con dos dosificaciones distintas (tabla 3.2). A continuación se exponen los criterios seguidos para establecer las dosificaciones de las mezclas de productos:

- SIL + NC: los dos productos, ESTEL 1000 ® (SIL) y NANORESTORE ® (NC), se mezclaron en las siguientes relaciones en volumen: 1:4 y 4:1 antes de ser aplicados.
- NS1 + SIL: en esta ocasión, la aplicación se realizó en dos fases por el carácter polar y apolar de los disolventes de cada producto que imposibilitaban su mezcla. Se aplicó en primer lugar el NS1 (disuelto en agua) dejando evaporar el disolvente durante 24 horas previo a la aplicación del SIL. Se emplearon dos relaciones distintas, 1:9 y 1:1, al establecerse para el consolidante en mayor proporción, la cantidad máxima que pueden absorber las probetas (determinada cuando los productos se aplicaron individualmente) y para el que está presente en menor relación, 1/3 de esa cantidad.
- NS1 + NC: también se aplicaron los consolidantes en dos etapas para facilitar su absorción y evitar la formación de una costra superficial, producto de la

reacción de ambos líquidos. Esta reacción se produce a gran velocidad, solidificando la mezcla con rapidez y dificultando su penetración. Se aplicó en primer lugar NS1, al absorberse con mayor dificultad, manteniéndose invariable su concentración. Tras comprobar que el mortero es capaz de absorber fácilmente nanopartículas de hidróxido de calcio una vez seco el nanosílice, estas se aplicaron en dos proporciones (NS1+NC: 1:6 y 3:2).

3.1.2.2. CONDICIONES AMBIENTALES DURANTE LA APLICACIÓN Y EL CURADO DE LOS TRATAMIENTOS

Una vez finalizada la impregnación a temperatura ambiente y 65% HR de las probetas de mortero y tras la evaporación de los productos de tratamiento durante 24 horas en las mismas condiciones de humedad y temperatura se introdujeron en un tupper de plástico sellado con un film de polietileno, incluyendo en su interior sales de carbonato potásico para controlar una humedad relativa en torno al 45(\pm 5)% a 21(\pm 2)°C (humedades relativas (HR) y temperaturas (T^a) se registraron con un termohigrómetro).

Estas condiciones de curado de las probetas tratadas se acordaron adoptando las condiciones óptimas de curado del silicato de etilo [CTS, 2012], con un tiempo óptimo establecido en 28 días entre 40 - 50% de HR [ESBERT et al, 1997], aunque algunos estudios indican que la completa polimerización, que corresponde a la formación de una red real de Si-O-Si, se produce a los 42 días [DOMINGO et al., 2008]. Se escogió esta referencia por considerarse que a otras condiciones ambientales se generarían productos más frágiles [PIACENTI et al., 1995]. También se valoró que la carbonatación de las nanopartículas de hidróxido de calcio es más lenta en estas condiciones de baja humedad relativa [DHEILLY et al., 2002; El-TURKI et al., 2007; LÓPEZ-ARCE et al., 2011], aunque se establecieron las mismas circunstancias para

todas las probetas. En el caso de la nanosílice, el proveedor indica que a los 3-4 días aproximadamente alcanza su secado [CTS, 2011].

3.2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y MÉTODOS DE ENSAYO

Antes de proceder a su estudio se registraron la apariencia visual, adherencia al vidrio y fragilidad de las mezclas aplicadas sobre un vidrio de reloj tras curado de un mes a $> 95\%$ HR (tabla 3.3).

3.2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CONSOLIDANTES. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La técnica de espectroscopía infrarroja se empleó para caracterizar estructuralmente los distintos compuestos y sus mezclas, observar su evolución a través del tiempo y verificar si la humedad relativa afecta a su curado.

Con un espectrómetro Nicolet 6700-FT-IR se registraron los espectros de los consolidantes y de sus mezclas en el intervalo $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, adquiriéndose 10 scans con una resolución óptica de 4 cm^{-1} .

Con el acoplamiento del accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) Smart Orbit (figura 3.4) se recogieron los espectros de los productos en líquido, tras 1 hora de secado sobre vidrio en ambiente laboratorio ($45(\pm 5)\%$ HR) y en cámara de humedad ($90(\pm 5)\%$ HR), así como tras 24 horas, 1 semana y 3 meses en ambos escenarios.

También se registraron espectros de los tratamientos curados durante un mes sobre placas de vidrio a $> 95\%$ HR (figura 3.5) que se caracterizaron en modo transmisión (no en reflectancia) mediante la preparación de pastillas de KBr (1 mg de muestra en 300 mg de KBr).

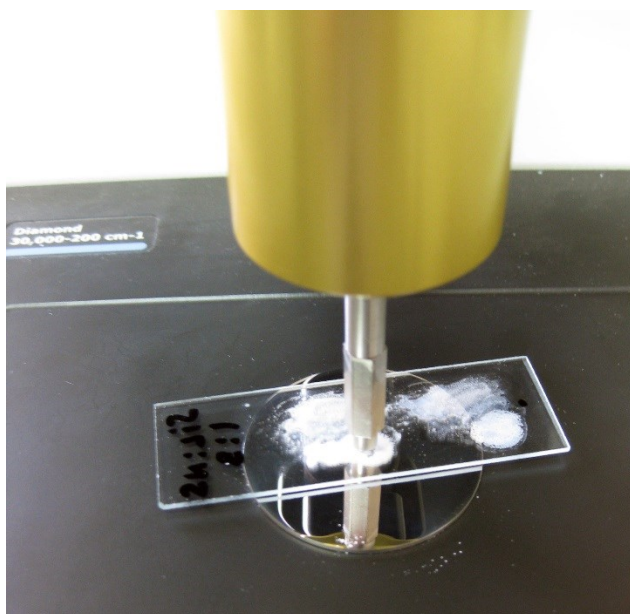


Fig. 3.4. Espectrómetro IR Nicolet 6700 FT-IR (ATR)

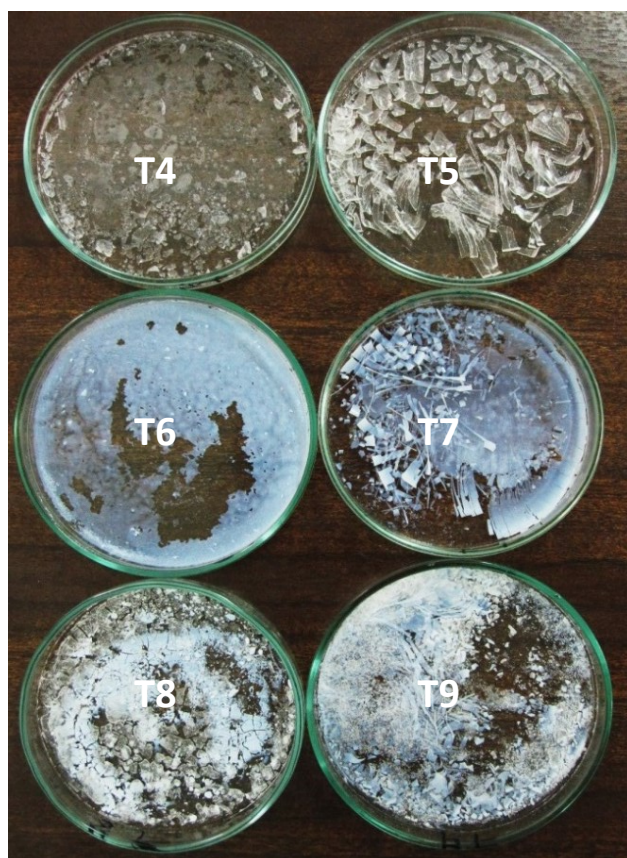


Fig. 3.5. Tratamientos (T4-T9) curados a $> 95\%$ HR durante un mes sobre vidrio de reloj

Tabla 3.3. Resultados del estudio organoléptico de los tratamientos (T) donde se mezclan los productos base

TRATAMIENTO	PRODUCTOS	ADHESIÓN AL SOPORTE	APARIENCIA VISUAL	FRAGILIDAD
T4	SIL+NC (1:3)	Media	Transparente	Leve craquelado
T5	SIL+NC (3:1)	Nula	Transparente	En escamas
T6	NS1+NC (1:3)	Alta	Blanquecino	Compacto
T7	NS1+NC (3:1)	Baja-Media	Blanquecino	Craquelado laminar
T8	NS1+SIL (1:3)	Baja	2 zonas diferenciadas	Craquelado
T9	NS1+SIL (3:1)	Baja	2 zonas diferenciadas	Craquelado laminar

3.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MORTEROS. PROPIEDADES FÍSICAS E HÍDRICAS

3.2.2.1. ENSAYOS HÍDRICOS

Para la determinación de la permeabilidad al vapor de agua y la absorción de agua a baja presión de los morteros sin impregnar e impregnados con los tratamientos consolidantes se utilizaron los ensayos recomendados por Comisión 25-PEM sobre la Erosión y Protección de Monumentos de la RILEM referidos a materiales pétreos; Test nº II.2 [RILEM, 1980: 197-199] y II.4 [RILEM, 1980: 200-204] respectivamente.

Con la elección de este protocolo, y no los específicos para morteros (de albañilería), se favorece la comparación con ensayos similares en el campo de la conservación del patrimonio cultural.

3.2.2.1.1. PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA

Se emplearon probetas de sección rectangular de dimensiones 60 x 70 mm² de superficie y 10 mm de espesor. Cada bloque de mortero se situó en la superficie de un recipiente plástico, a modo de tapadera, sellándose los bordes con una goma adhesiva impermeable. En cada recipiente se incluyó una misma cantidad de disolución saturada de cloruro sódico en agua para mantener en el interior del recipiente una HR del 74,7(±0,1)% de HR al situar el dispositivo dentro de una estufa a 40°C de temperatura durante la realización del ensayo [GREENSPAN, 1977]. En el interior de la estufa, pero en el exterior del dispositivo se controló la HR del 37(±2)%, con un termohigrómetro. Se registraron mediciones gravimétricas de todos los recipientes durante las 72,5 horas que se prolongó el ensayo (al inicio y periódicamente cada 24 horas). Con estos datos se calculó el coeficiente de permeabilidad (conductividad o difusión) al vapor de agua (δ) de los morteros. Este coeficiente indica la tasa de vapor de agua que se transmite por unidad de área y tiempo, y por el diferencial de presión de vapor entre el interior y exterior del dispositivo. Los resultados se expresan en (kg/m.s.Pa), según la siguiente ecuación (ecuación 3.1) [RILEM, 1980: 199]:

$$q_d = \frac{\delta}{d}(p_1 - p_2) \quad (\text{kg/m}^2.\text{s}) \quad (\text{ec. 3.1})$$

q_d : densidad del flujo de vapor de agua (kg/m².s)

δ : coeficiente de conductividad al vapor de agua (kg/m.s.Pa)

d : espesor de la muestra (m)

p_1 - p_2 : presiones parciales de vapor de agua, externa al sistema de control e interna (Pa)

En la figura 3.6 se esquematiza el dispositivo diseñado para determinar la transmisión de vapor de agua de las probetas impregnadas con los distintos tratamientos y sin impregnar.



Fig. 3.6. Alzado y planta del sistema de control de permeabilidad al vapor de agua

3.2.2.1.2. ABSORCIÓN DE AGUA A BAJA PRESIÓN

Las posibles modificaciones en las características superficiales de los morteros tras la aplicación de los tratamientos consolidantes (impermeabilización, relleno de poros) se caracterizaron mediante el ensayo de absorción de agua a baja presión. El ensayo, no destructivo y que además se puede realizar in situ, consiste en registrar la cantidad de agua absorbida por una determinada superficie a diferentes tiempos con la ayuda de un tubo graduado en forma de pipa [RILEM, 1980: 201], llamado “*pipeta o tubo Karsten*” (figura 3.7).

El tubo de vidrio graduado de 0 a 4 cm³ contiene una columna de agua que ejerce inicialmente (tubo lleno) una presión de 961,4 Pa sobre las superficies, correspondiente a la presión dinámica equivalente a la caída del agua de lluvia con viento de 142,6 km/h [RILEM, 1980: 203], condición extremadamente exigente, si bien el ensayo solo considera la presión de imbibición y no simula el movimiento de las gotas que se producen en un episodio de lluvia [HOUVENAGHEL y CARMELIET, 2001].

El ensayo empleado sobre obra real que permite evaluar no solo el comportamiento de tratamientos protectores, sino también la degradación de los materiales de construcción [TAVARES et al., 2005], tiene como principal limitación las

pequeñas dimensiones de la pipeta (área de contacto de $5,7 \text{ cm}^2$). Las mediciones localizadas no necesariamente representan la situación de toda la superficie que se desea controlar, por lo que se estima que se deberían efectuar numerosas mediciones locales, evaluándose tanto la media como la dispersión de los resultados obtenidos [HELENE y PEREIRA, 2005].

El ensayo se realizó sobre las probetas de $6 \times 7 \times 1 \text{ cm}$ sin tratar, así como sobre las impregnadas con los distintos tratamientos. Se llenó la pipeta de agua hasta la marca superior y se recogieron los datos de cantidad de agua absorbida a distintos intervalos de tiempo (5, 10, 15, 30 y 60 minutos).

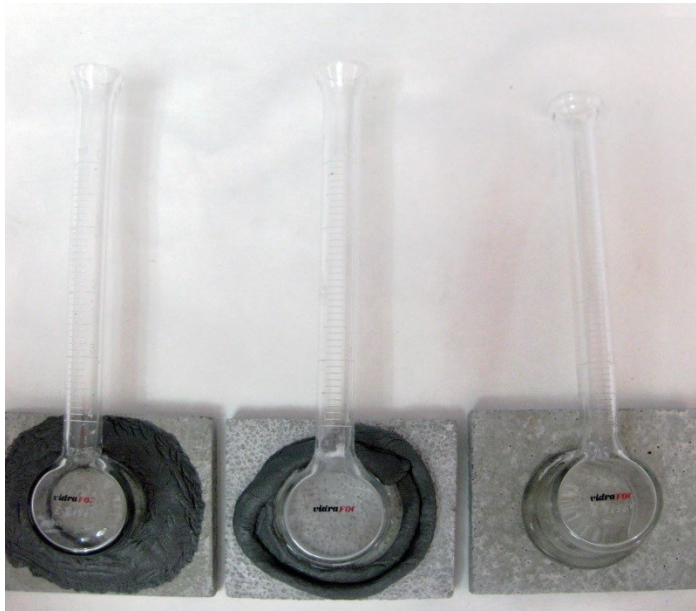


Fig. 3.7. Pipetas Karsten empleadas en el ensayo de absorción de agua a baja presión (graduadas en cm^3)

3.2.2.2. ENSAYOS FÍSICOS

3.2.2.2.1. POROSIMETRÍA DE MERCURIO

La porosimetría de intrusión de mercurio es una técnica indirecta empleada para la caracterización del sistema poroso, ampliamente usada por su simplicidad, velocidad y extenso rango de medidas de diámetros de poro [ABELL et al., 1999]. La relación entre la presión ejercida sobre el mercurio (p) y el tamaño de los poros (radio, r) está regulada por la ecuación de Washburn [1921] (ecuación 3.2). Su fundamento se basa en fenómenos de capilaridad generados por un líquido como el mercurio que no penetra espontáneamente en los conductos capilares y precisa una presión " p " para su introducción, que es inversamente proporcional al radio " r " de los mismos [ALONSO, 2002].

$$p = \frac{2\sigma}{r} \cos \alpha \quad (\text{ec. 3.2})$$

p : presión debida a fuerzas capilares

r : radio del capilar

σ : tensión superficial del mercurio

α : ángulo de contacto sólido-líquido

Permite determinar radios de poro entre 0,002 a 100 micras, siempre que estos estén interconectados, lo que relaciona la porosidad con la permeabilidad [THOMSON et al., 2004].

A pesar de que su uso está extendido en multitud de laboratorios, es un análisis muy controvertido puesto que presenta algunas limitaciones [ORDAZ y ALONSO, 1983; DAY y MARSH, 1988; DIAMOND, 2000] al simplificar la forma de los poros (tubos

capilares de sección circular). Lo que se determina realmente es el tamaño de la parte más estrecha de los espacios abiertos de los poros, por lo que los poros de mayor sección (“*chamber*”) se subestiman y los menores (“*throat*”) se sobreestiman (figura 3.8). Por otra parte, las presiones empleadas podrían dañar y, por tanto, modificar la estructura porosa durante el ensayo. Sin embargo, este ensayo permite análisis comparativos de los sistemas porosos de, en este caso, morteros de cemento dentro de las limitaciones impuestas por la naturaleza de tal experimento [FELDMAN y BEAUDOIN, 1991; DIAMOND, 2000].

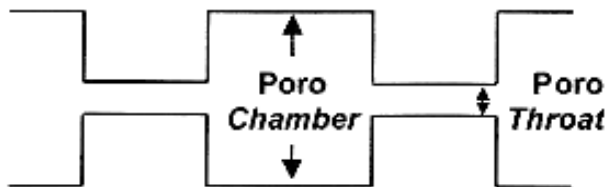


Fig. 3.8. Poros “*chamber*” y “*throat*” [BENAVENTE, 2006]

El estudio de la porosidad y de la distribución de tamaños de poros de los distintos morteros, consolidados por impregnación por una cara hasta saturación, se realizó sobre muestras secas y sometidas al vacío (fragmentos de aproximadamente 1 cm³ de las probetas de 1x1x6 cm), empleando un porosímetro de Mercurio Micromeritics Autopore IV 9500 V1.05. Los rangos de presión del equipo varían entre 0,50 y 33000 psia. La presión de intrusión máxima aplicada fue de 32995,97 psia que se corresponde con un diámetro de poro de 0,0067 μm , en torno al más pequeño (5 nm) que puede ser medido [ZHANG y LI, 2011]). En este estudio, este análisis se empleó con fines comparativos entre los distintos materiales ensayados, en ningún caso como valor absoluto.

3.2.2.2.2. COORDENADAS COLORIMÉTRICAS Y BRILLO

La inspección visual permite estimar el estado de la superficie de los materiales (color-eflorescencias, fisuración, etc.) resultado de distintos mecanismos de deterioro [YAMAGUCHI et al., 2008]. La espectrofotometría en el espectro visible permite cuantificar el color de las superficies mediante la determinación del porcentaje de reflectancia y las correspondientes coordenadas cromáticas [GARCÍA et al., 1989].

Para registrar las modificaciones cromáticas en el mortero de cemento que se derivan de cada tratamiento se empleó un espectrofotómetro Minolta CM 2500 D siguiendo las instrucciones descritas en la norma europea UNE-EN 15886:2011] con el espacio CIELAB [1986] como el sistema cromático de referencia.

En este espacio cromático, las coordenadas cromáticas del sistema cartesiano son:

L*: coordenada de claridad del color. $L^*=0$ (negro) / $L^*=100$ (blanca).

a*: coordenada rojo/verde. Valores positivos indican tendencia al rojo y negativos al verde.

b*: coordenada amarillo/azul. Valores positivos indican tendencia al amarillo y negativos al azul.

Se calcularon las modificaciones de luminosidad (L^*) y cromaticidad ($C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{0.5}$) que experimentaron las probetas de 6x7x1 cm tras la aplicación de los tratamientos, así como los cambios de color globales, ΔE^* ($\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{0.5}$) [CIE, 1986]. Las condiciones de medición fijadas al inicio del ensayo fueron: iluminante D65 (fuente luminosa de luz diurna con radiación ultravioleta) y ángulo de obtención sobre la normal de la superficie de 10°. Se registraron medidas en modo SCI (que incluye la reflexión especular) y en SCE (excluyendo la reflexión especular).

Por su parte, el brillo se determinó con un brillómetro portátil Minolta Multi Gloss 268 sobre las mismas superficies sin tratar y tratadas con un ángulo de

medición de 85°, el más sensible a las variaciones de las superficies poco brillantes (0-160 unidades de brillo: UB) respecto al resto de las geometrías [KÓNICA MINOLTA, 2013].

Se registró el color y brillo medio de las probetas de 7x6x1 cm consolidadas con cada uno de los compuestos y se comparó con los resultados de las superficies sin tratar, recogiendo 5 medidas de color y 3 de brillo en cada una de las dos superficies analizadas. El análisis se efectuó a las 3 semanas desde el momento de la impregnación y se repitió 15 días después para comprobar si se había producido alguna modificación.

3.2.2.2.3. RESISTENCIAS MECÁNICAS A FLEXOTRACCIÓN Y COMPRESIÓN

Se midieron las resistencias mecánicas a compresión y flexotracción sobre las probetas de mortero de cemento de 1x1x6 cm (sin tratar) tras 28 días de curado empleando el ensayo de Koch-Steinenger. Tras el curado inicial de las probetas se aplicaron los tratamientos de consolidación caracterizándose de nuevo las resistencias para evaluar la eficacia de los mismos. Los ensayos a flexión se realizaron con cada una de las 6 probetas impregnadas con cada tratamiento, y las de compresión sobre 11 de las mitades procedentes del ensayo a flexotracción.

Los equipos empleados fueron un IBERTEST Autotest 200/10SW para medir la resistencia a compresión y un NETZSCH 6.111.2 para la flexotracción (figuras 3.9 a, b).

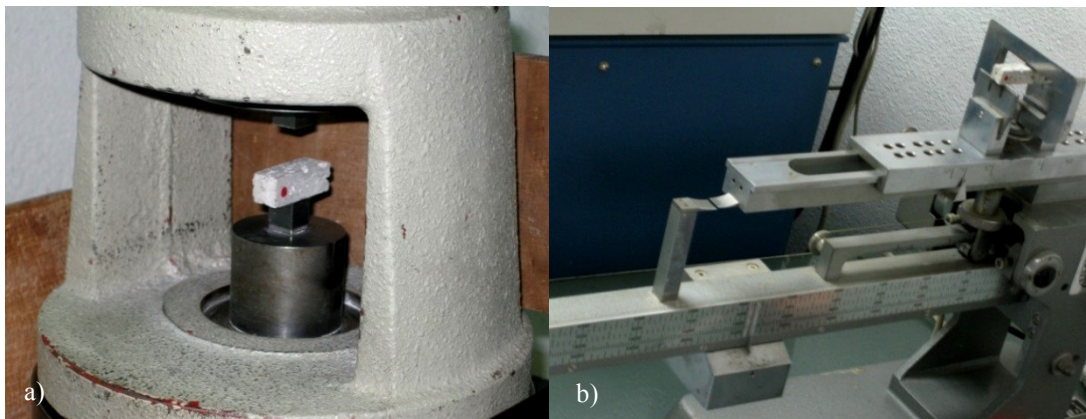


Fig. 3.9. Equipos empleados para medir la resistencia a: a) compresión; b) flexotracción

3.2.2.2.4. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIAS ACÚSTICAS (RAS)

Se aplicó esta técnica no destructiva en el Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC para determinar el módulo de elasticidad o módulo de Young (ecuación 3.3) de las probetas de mortero (1x1x6 cm) en función del tratamiento consolidante aplicado sobre ellas.

El método consiste en aplicar un impulso mecánico débil (golpeo con un martillo percutor de pequeño tamaño) en el centro de la superficie longitudinal de la probeta y registrar la señal o espectros de frecuencias de resonancia a flexión resultantes, conocidas las dimensiones, masa y densidad de la muestra. El peso de cada probeta se determina con una balanza analítica (de precisión de 0,0001 g) y se mide la anchura y espesor mediante un calibrador digital para poder hallar la densidad aparente de cada una de las probetas.

Con un equipo GrindoSonic MK5 “Industrial” (figura 3.10) que dispone de un martillo con una bola de acero de 5 mm de diámetro, un sistema de captación del sonido (micrófono) y el software necesario para analizar la señal mediante la

transformada rápida de Fourier (FFT) según la norma UNE-EN ISO 12680-1:2007 se registraron las señales de resonancia a flexión en dos caras de cada una de las probetas: sobre la superficie impregnada y sobre la cara lateral. Tanto el micrófono como la probeta se colocan sobre unos soportes que los aíslan de vibraciones externas.

Se recogieron los datos de seis muestras de cada uno de las 10 tipologías de tratamientos, así como de las probetas sin consolidar. En total se tomaron 66 lecturas, usando como resultante el valor medio de cada bloque de probetas consolidados con el mismo producto. El sistema permite la obtención de resultados precisos con errores inferiores al 0,5% [CARU, 2007].

$$\gamma = \sqrt{E_d / \rho} \quad (\text{ec. 3.3})$$

γ = velocidad longitudinal de propagación del sonido [m/s]

E_d = módulo de elasticidad dinámico o módulo de Young [$\text{Pa} = \text{kg/m s}^2$]

ρ = densidad del material [kg/m^3]



Fig. 3.10. Equipo de Espectroscopía de Resonancias Acústicas empleado

3.2.3. DETERMINACIÓN DE LA PROFUNDIDAD DE PENETRACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA: SEM-EDX

Con un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo Hitachi: S-4800 equipado con un analizador de Energía Dispersiva de rayos X (EDX) XFlash Detector 5030 de Bruker, que opera a 20 kV y 10,1 μ A se examinaron secciones transversales de las probetas de 1x1x6 cm impregnadas, para comprobar hasta donde penetraron los tratamientos (figura 3.11). A través de imágenes originadas por electrones retrodispersados (probetas embutidas en resina epoxi) que muestran la composición elemental de las áreas examinadas por medio de los análisis EDX, se trató de localizar regiones donde la concentraciones de silicio o calcio (en función del tipo de consolidante empleado) fueran mayores por acumulación de los consolidantes.

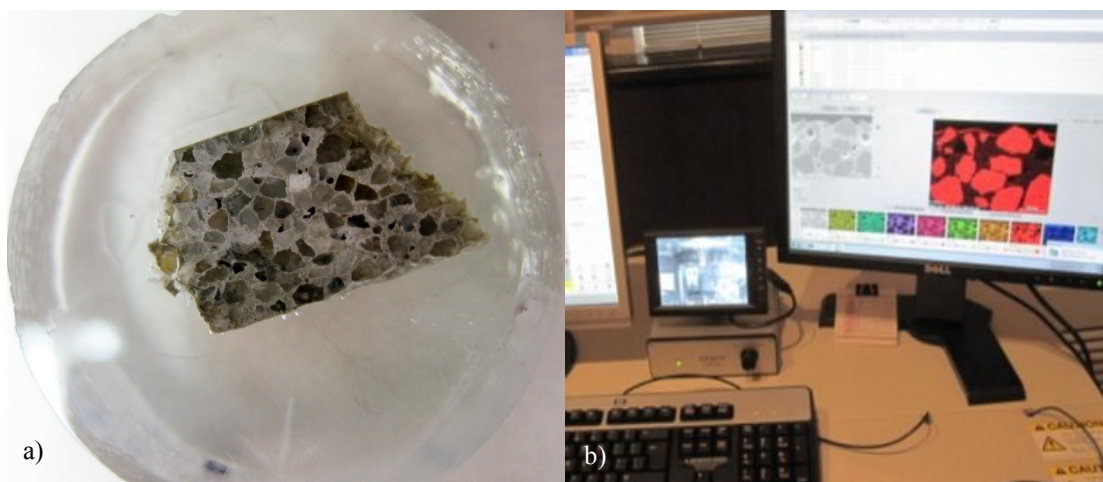


Fig. 3.11. a) Muestra M3 preparada para visualizar en el SEM-EDX; b) sistema de visualización en el SEM-EDX de la muestra M3

3.2.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PASTAS. ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN QUÍMICA SUSTRATO - TRATAMIENTOS

Los morteros de cemento preparados contienen una cantidad de arena cuarzosa muy alta que interfiere en el estudio de las interacciones de los tratamientos con la pasta de cemento hidratada. Consecuentemente, para conocer la interacción entre el cemento y los consolidantes se prepararon probetas de pasta de cemento (P) que se hidrataron y curaron en las condiciones descritas para los morteros. Posteriormente, las muestras de pasta de cemento, tras los 28 días de curado que establece la norma UNE-EN 196-1:2005, se trituraron e impregnaron por goteo hasta saturación con los distintos productos (figura 3.12). Las mezclas se aplicaron con la siguiente dosificación: P4 (SIL+NC= 1:4), P5 (SIL+NC= 4:1), P6 (NS1+NC= 1:3), P7 (NS1+NC= 3:1), P8 (NS1+SIL= 1:3) y P9 (NS1+SIL= 3:1). Tras un secado inicial de 48 horas a temperatura y humedad ambiental, se curaron a temperatura ambiente $21(\pm 2)^{\circ}\text{C}$ y dos humedades relativas: 45 y $90(\pm 5)\%$ durante 3 meses.

3.2.4.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Se estudió el efecto de la humedad relativa en el curado de los tratamientos aplicados sobre el cemento a través de espectroscopía infrarroja de transmisión (método de la pastilla de bromuro de potasio). Las pastas trituradas e impregnadas con los distintos productos (figura 3.12) se conservaron a distintas HR (45 y $90(\pm 5)\%$) durante 3 meses. Una vez finalizado este periodo se caracterizaron espectroscópicamente con el mismo equipo y las mismas condiciones de registro descritas en el apartado 3.2.1.

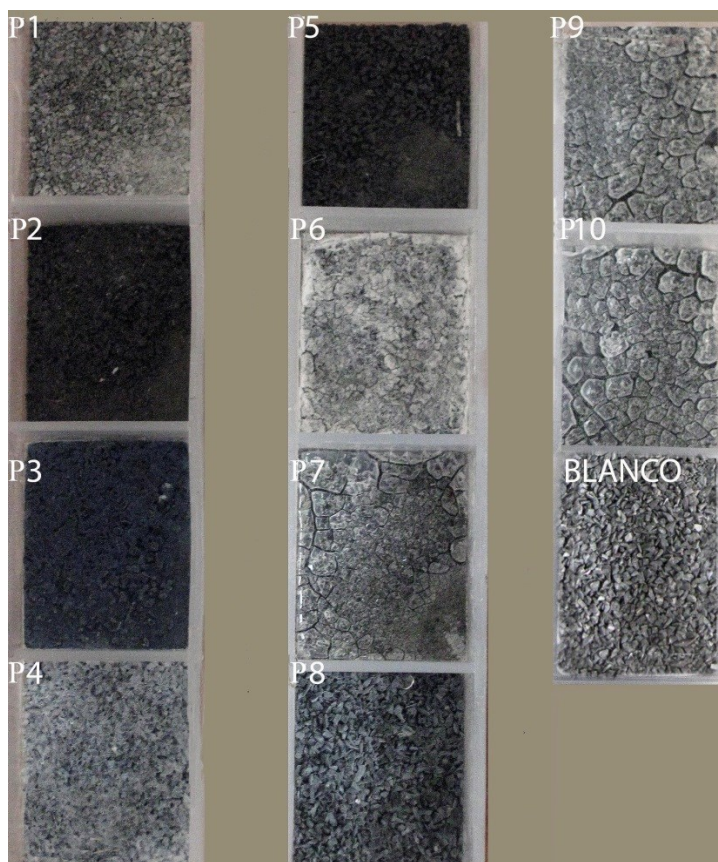


Fig. 3.12. Pasta triturada e impregnada con los distintos tratamientos (P1-11)

3.2.4.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (^{29}Si NMR Y $^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ CP/MAS NMR)

Se estudió la posible existencia de interacciones moleculares entre la pasta de cemento y los tratamientos consolidantes mediante resonancia magnética de núcleos de ^{29}Si con un espectrómetro Bruker AVANCE-400 (9.4 T) operando a la frecuencia de 79,49 MHz. Todos los experimentos se adquirieron con rotación en el ángulo mágico (MAS, Magic Angle Spinning: $54^{\circ}44'$ con respecto al campo magnético) a 20°C . La longitud de pulso fue de $\pi/2$ cada $5\ \mu\text{s}$ siendo el intervalo entre las sucesivas acumulaciones de 5 segundos. Como referencia externa para los desplazamientos químicos de ^{29}Si MAS NMR se utilizó $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$.

También se registraron espectros con rotación del ángulo mágico y desacoplamiento de protón utilizando pulsos de contacto de 2 ms. El número de *scans* fue de 1500.

Los espectros se deconvolucionaron con el software ORIGIN para determinar la contribución de cada componente a la señal, asumiendo una distribución Gaussiana.

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CONSOLIDANTES LÍQUIDOS Y RETICULADOS SOBRE VIDRIO DE RELOJ POR ESPECTROSCOPIA DE IR (ATR-FTIR) Y $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ CP/MAS NMR

Los productos seleccionados para consolidar los morteros presentan diferentes aspectos, como se muestra en la tabla 4.1. Cuando se mezclan en vidrio de reloj, aquellos que contienen disolvente orgánico (tratamientos T4 y T5) son solubles y continúan siendo transparentes. Los que mezclan dos productos, uno en base alcohol isopropílico y otro en base agua (tratamientos T6 y T7) también resultan solubles, pero no si la mezcla es de uno en base agua y otro en base White Spirit (tratamientos T8 y T9) debido a su distinta polaridad. Tras un período de secado el aspecto de las mezclas se mostró en la figura 3.5. En la tabla 4.1 se recoge la dosificación y apariencia visual de los consolidantes seleccionados.

Tabla 4.1. Dosificación y apariencia visual de los consolidantes sobre un vidrio de reloj

CONSOLIDANTES		DOSIFICACIÓN			APARIENCIA VISUAL
		NS	NC	SIL	
T1	NC		1		Transparente e incoloro
T2	SIL			1	Transparente e incoloro
T3	NS1	1			Blanco opaco
T4	SIL + NC (1:3)		3	1	Soluble transparente
T5	SIL + NC (3:1)		1	3	Soluble transparente
T6	NS1 + NC (1:3)	1	3		Soluble blanco
T7	NS1 + NC (3:1)	3	1		Soluble blanco
T8	NS1 + SIL (1:3)	1		3	Insolubles blanco (2 zonas)
T9	NS1 + SIL (3:1)	3		1	Insoluble blanco (2 zonas)
T10	NS2	1			Transparente e incoloro

Se analizaron con Espectroscopía infrarroja FTIR los tratamientos en líquido y tras su conservación durante un máximo de 3 meses a distintas HR (45 y 90 (± 5)%) y a 21(± 2)°C y se obtuvieron espectros $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ CP/MAS NMR del T2 y T5 conservados durante 45 días a 21°C y > 95% de HR.

T1- Nanopartículas de hidróxido de calcio (NC)

En la figura 4.1 se muestran los espectros del tratamiento T1 y del alcohol isopropílico obtenidos por ATR. El espectro del tratamiento T1 presenta las bandas debidas al alcohol isopropílico cuyos números de ondas se recogen en la tabla 4.2, pero no la banda hacia 3640 cm^{-1} de vibraciones de tensión O-H de los grupos hidroxilo de la portlandita, principio activo de este tratamiento, lo que indica que está presente en baja concentración. Tras una hora de secado al aire no aparecen la absorciones del isopropanol en el espectro IR, y sí la mencionada banda hacia 3640 cm^{-1} de la portlandita (figura 4.2), así como una banda ancha hacia 1443 cm^{-1} que se asigna a las vibraciones de tensión C-O del grupo CO_3 , lo que indica que se ha producido una pequeña carbonatación de la muestra (formación de CaCO_3) [SHANMUKHAPRASAD, 2013]. Tras una semana, la meteorización aumenta, haciéndolo la intensidad de la banda de carbonatos y disminuyendo la asignada a los grupos hidroxilo de la portlandita. En la tabla 4.3 se muestran las absorciones de los polimorfos del CaCO_3 y de la portlandita.

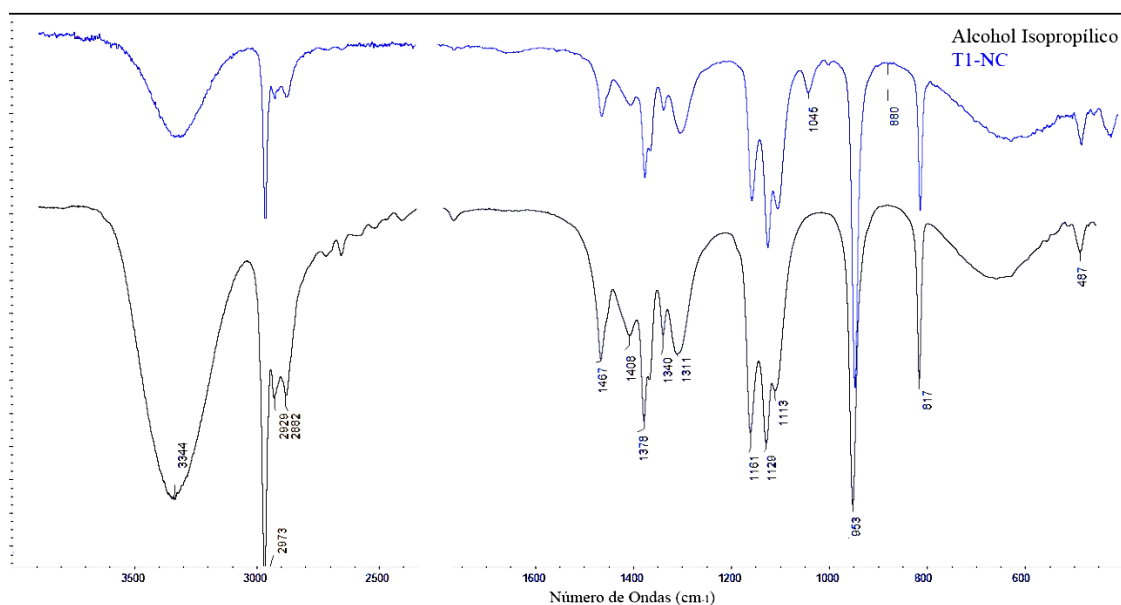


Fig. 4.1. Espectros IR (ATR) del alcohol isopropílico (célula de líquidos) y del tratamiento T1 líquido

Tabla 4.2. Líneas espectrales (cm⁻¹) e intensidades (%) del isopropanol

cm ⁻¹	%	cm ⁻¹	%	cm ⁻¹	%	Fórmula química
3346	9	2387	81	1162	10	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
3334	9	2198	84	1130	9	
2972	5	1903	85	1110	15	
2933	19	1766	84	954	4	
2907	23	1467	24	818	13	
2884	20	1409	29	660	37	
2722	60	1379	13	654	37	
2659	60	1368	17	490	55	
2521	74	1341	28	435	58	
2408	79	1309	23			

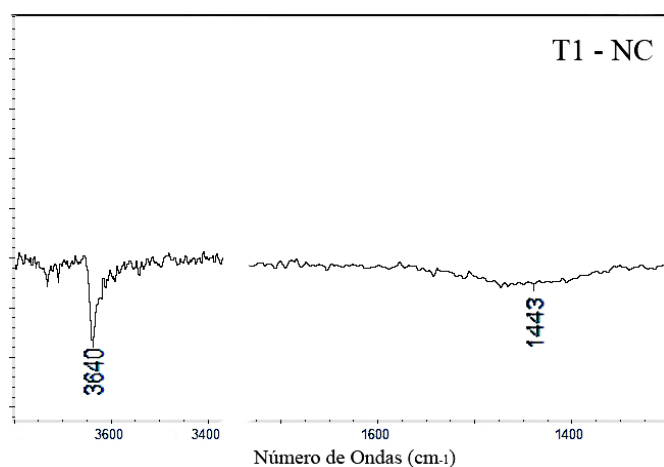


Fig. 4.2. Espectro IR (ATR) del tratamiento T1 después de 1 hora de curado en laboratorio

Tabla 4.3. Absorciones FTIR de los polimorfos del CaCO₃ y de la portlandita en longitudes de onda [SHANMUKHAPRASAD y SUBRAMANIAN, 2013]

Asignación y número de onda (cm ⁻¹)				
Compuesto	v ₁ (tensión simétrica-v _s)	v ₂ (deformación fuera del plano- γ)	v ₃ (tensión asimétrica- v _a)	v ₄ (deformación en plano- δ)
Calcita	-	875	1429	712
Vaterita	1085 y 1070	870, 850, 830	1490 y 1420	750
Aragonito	1080	866	1492 y 1504	706 y 711
CaCO₃ amorfo	1079	864	1420	-
Portlandita	-	-	3639	-

T2- Silicato de etilo (SIL)

Tal y como se indica en apartado 2.4.1.3, el silicato de etilo es un consolidante con frecuencia utilizado en las labores de restauración de distintos materiales pétreos [DOEHNE y PRICE, 2010]. Polimeriza tras hidrolizarse dando origen a los siloxanos, retículos de átomos de silicio unidos entre sí por medio de átomos de oxígeno [RUBIO et al., 1998]. El proceso de consolidación en el interior del material poroso comienza con la hidrólisis de los grupos alcoxilano por reacción del silicato de etilo con la humedad atmosférica y con el agua adsorbida a las paredes de los poros produciendo grupos silanol y liberando etanol, que se evapora (ecuación 2.6), seguido de un proceso de polimerización de los grupos silanol para formar siloxanos, con liberación de agua (ecuación 2.7) [PIACENTI et al, 1995; RUBIO et al., 1998]. La polimerización es más rápida a humedades y temperaturas altas, pero el grado de endurecimiento alcanzado es superior a humedades relativas bajas [PIACENTI et al., 1995].

En general, las especificaciones de los productos indican que la hidrólisis es casi completa alrededor de tres semanas después del tratamiento, aunque tras este tiempo el efecto consolidante continúa aumentando [ESBERTH et al., 1995].

La consolidación de piedras naturales se produce a través de la mencionada polimerización que se prolonga hasta que todos los grupos silanol han reaccionado, entre sí formándose un gel de sílice y/o con otros grupos silanol presentes en el substrato [CABRERA, 1990; PEREYRA y GIUDICE, 2008].

El silicato de etilo utilizado, contiene, de acuerdo a su hoja técnica, un 75% de materia activa y como disolvente 25% de White Spirit D40; los espectros ATR de ambos se muestran en la figura 4.3 y las posiciones de las bandas de TEOS en la tabla 4.4. Las bandas del disolvente se sitúan en la zona de hidrocarburos alifáticos [PRETSCH et al, 2009] y se solapan con algunas de las de los grupos metil y etil del silicato de etilo.

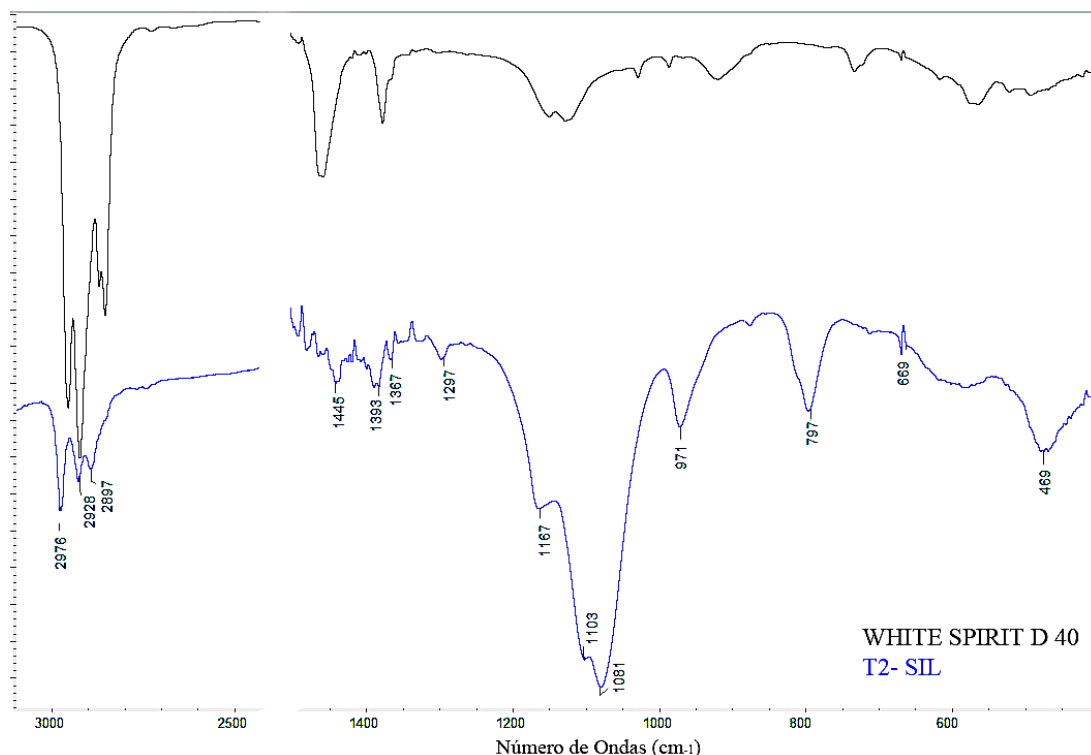


Fig. 4.3. Espectro IR (ATR) del tratamiento T2 (silicato de etilo: ESTEL 1000®) líquido y su disolvente (White Spirit D40)

Tabla 4.4. Absorciones FTIR del TEOS (T2) en longitudes de onda (cm^{-1})

Líquido	Asignación y número de onda (cm^{-1}) (SIL)		Grupo funcional	Referencias
	Curado 45 días HR)			
	45(± 5)%	90(± 5)%		
2976-2897	2984	2984	$\nu_s \text{ CH}_3/\text{CH}_2$	[RUBIO et al., 1998; KIM, 2000; COATES, 2000; AL-OWEINI y EL RASSY, 2009]
1445-1297	1445	1445	$\delta \text{ CH}_2$	[RUBIO et al., 1998; KIM, 2000; AL-OWEINI y EL RASSY, 2009]
1165	1165	-	$\nu_s \text{ Si-O-C}$, $\nu_a \text{ Si-O-Si}$	[LENZA y VASCONCELOS, 2001; AL-OWEINI y EL RASSY, 2009]
1102	-	-	$\nu \text{ Si-O-C}$	[TÉLLEZ et al., 2004]
1080	1080	1080	$\nu_a \text{ Si-O-C}$, $\nu_a \text{ Si-O-Si}$	[KIM, 2000; AL-OWEINI y EL RASSY, 2009]
971	-	-	$\nu_a \text{ Si-O(H)}$ $\nu \text{ Si-C}_2\text{H}_5$	[RUBIO et al., 1998; SÓCRATES, 2001; AL-OWEINI y EL RASSY, 2009]
-	950	950	$\nu_a \text{ Si-O}$	[RUBIO et al., 1998]
797	794	794	$\nu_s \text{ Si-O}$	[TÉLLEZ et al., 2004; AL-OWEINI y EL RASSY, 2009]
669	669	669	$\nu \text{ Si-O-Si}$	[AL-OWEINI y EL RASSY, 2009]
469	-	-	$\delta \text{ O-C-C}$	[LIMPO, 1993]
	445	445	$\delta \text{ O-Si-O}$	[KIM, 2000; AL-OWEINI y EL RASSY, 2009]

En la figura 4.4 se muestran los espectros FTIR del tratamiento T2 curado durante 45 días a $21(\pm 2)^{\circ}\text{C}$ y a dos humedades relativas (HR): 45 y $90(\pm 5)\%$.

Durante el proceso de curado del tratamiento T2, se evapora el disolvente y, en contacto con la humedad ambiente, el silicato de etilo se hidroliza de acuerdo con la ecuación 2.6, de tal manera que tras evaporarse el etanol casi desaparecen de los espectros las bandas de tensión C-H ($2880\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) y de deformación (hacia $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$) de CH_3 y CH_2 de los grupos etoxi del silicato de etilo. La evolución del perfil de los espectros indica que tras 45 días de curado el proceso de hidrólisis es más intenso en las muestras curadas a mayor HR ($90(\pm 5)\%$). Tras la hidrólisis se produce la condensación de acuerdo a la ecuación 2.7, y en los espectros se observan bandas debidas a vibraciones de tensión O-H y deformación H-O-H del agua, hacia 3440 y 1635 cm^{-1} respectivamente; la banda ν_3 Si-O hacia 1080 cm^{-1} con hombro en torno a 1165 cm^{-1} , así como las ν_1 Si-O hacia 794 cm^{-1} y de deformación O-Si-O hacia 458 cm^{-1} , son asignables a vibraciones del gel de sílice. La banda hacia 950 cm^{-1} se interpreta fundamentalmente como debida a vibraciones de tensión Si-O de grupos silanol residuales.

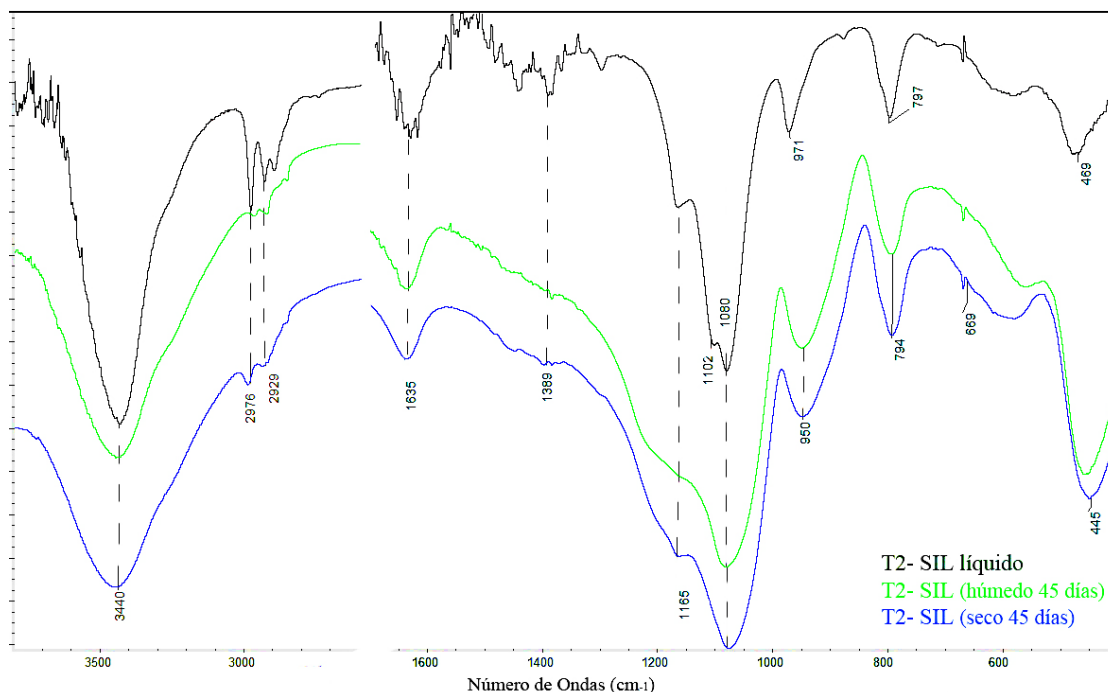


Fig. 4.4. Espectros IR (ATR) del tratamiento T2 (silicato de etilo) líquido y curado 45 días a 45 y $90(\pm 5)\%$ de HR

La banda situada alrededor de 460 cm^{-1} ha variado durante su curado lo que indica que la condensación de grupos Si-OH ha tenido lugar durante ese periodo [LIMPO et al., 1993].

Los valores de desplazamiento químico en los que aparecen las señales en los espectros ^{29}Si MAS NMR, correspondientes al silicato de etilo en forma monomérica y sus especies con diferente grado de hidrólisis y polimerización, fueron estudiados por Besland [1989] y Sassi [2002 a y b], dichos valores se recogen en la tabla 4.5. El TEOS sin hidrolizar está constituido por monómeros $\text{Si}(\text{OEt})_4$ que presentan una banda hacia -82.2 ppm . Cuando se hidroliza cambia el entorno del Si y, consecuentemente, las bandas aparecen a distinto desplazamiento químico, mayor cuanto mayor es la hidrólisis. El proceso de condensación subsiguiente al de hidrólisis también produce una modificación del entorno del Si y las bandas aparecen a menores desplazamientos químicos cuanto mayor es el grado de polimerización.

El análisis del tratamiento T2 a través de ^{29}Si MAS NMR indica que dicho producto está parcialmente hidrolizado y polimerizado, presentando no solo la señal monomérica Q^0 del $\text{Si}(\text{OEt})_4$ a -82.2 ppm , sino otras señales que implican la presencia de cadenas (señales Q^1 y Q^2) e incluso estructuras planas (Q^3) (figura 4.5 a).

Tabla 4.5. Señales de ^{29}Si MAS NMR del silicato de etilo y de sus especies en forma silanol [BESLAND, 1989; SASSI et al., 2002 a y b]

Grupo	Señal (ppm)	$Q^n(\text{Si})$	Grupo	Señal (ppm)
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	-82.2 a -83.5	$Q^0(\text{Si})$	$\text{Si}(\text{OH})_4$	-65 a -67
$\text{Si}(\text{OEt})_3\text{O-}$	-86.9 a -89.3	$Q^1(\text{Si})$	$\text{Si}(\text{OH})_3(\text{O-})$	-78
$\text{Si}(\text{OEt})_2(\text{O-})_2$	-96.7	$Q^2(\text{Si})$	$\text{Si}(\text{OH})_2(\text{O-})_2$	-89 a -92
$\text{Si}(\text{OEt})(\text{O-})_3$	-100.3 a -103	$Q^3(\text{Si})$	$\text{Si}(\text{OH})(\text{O-})_3$	-98
$\text{Si}(\text{O-})_4$	-110.7	$Q^4(\text{Si})$	$\text{Si}(\text{O-})_4$	-110.7

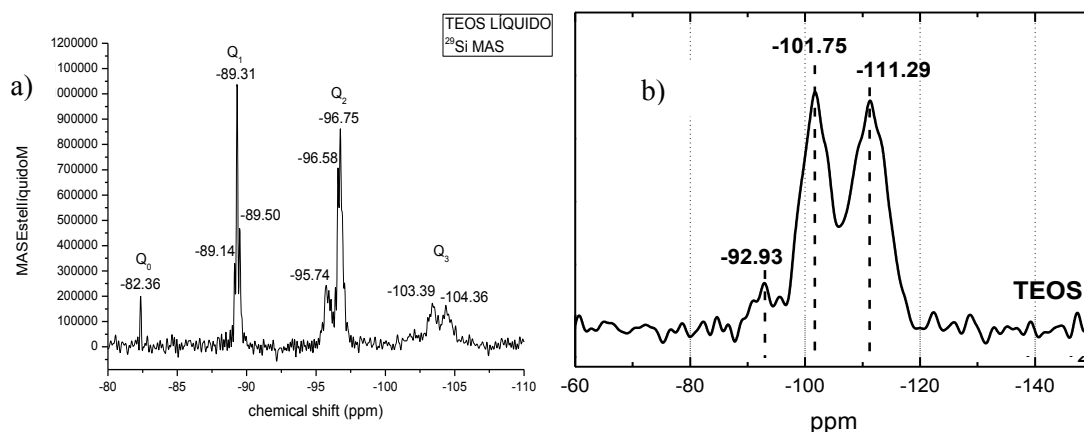


Fig. 4.5. Espectro ^{29}Si MAS NMR del silicato de etilo (TEOS) a) líquido; b) curado 45 días a $> 95\%$ y 21°C

El espectro ^{29}Si MAS NMR del TEOS, curado a 21°C y $> 95\%$ de HR durante 45 días (figura 4.5 b), presenta 2 bandas intensas centradas en -101 y -111 ppm características de Si en configuraciones Q^3 y Q^4 respectivamente, que corresponden a las unidades de Si en planos y en estructuras tridimensionales [PÉREZ-MORENO et al., 1998]. La presencia de unidades Si en configuración Q^3 indica que, en las condiciones de curado mencionadas, la polimerización no ha concluido. En la figura 4.6 se muestran los espectros ^{29}Si MAS NMR y $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ CP/MAS NMR del tratamiento T2 curado a HR de 45 y 95% y 21°C durante 45 días. La intensidad de la banda debida a Si Q^4 del espectro ^{29}Si MAS NMR es muy superior en la muestra curada a 95% de HR que en la curada a HR de 45%, lo que indica que la polimerización está más avanzada cuando la HR es superior. A su vez, los espectros $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ CP/MAS NMR de las dos muestras indican que los Si en posición Q^3 y Q^2 contienen grupos silanoles. Estos resultados confirman las interpretaciones hechas de los espectros FTIR donde se asignaba la banda hacia 950 cm^{-1} a vibraciones de tensión Si-O de grupos silanoles.

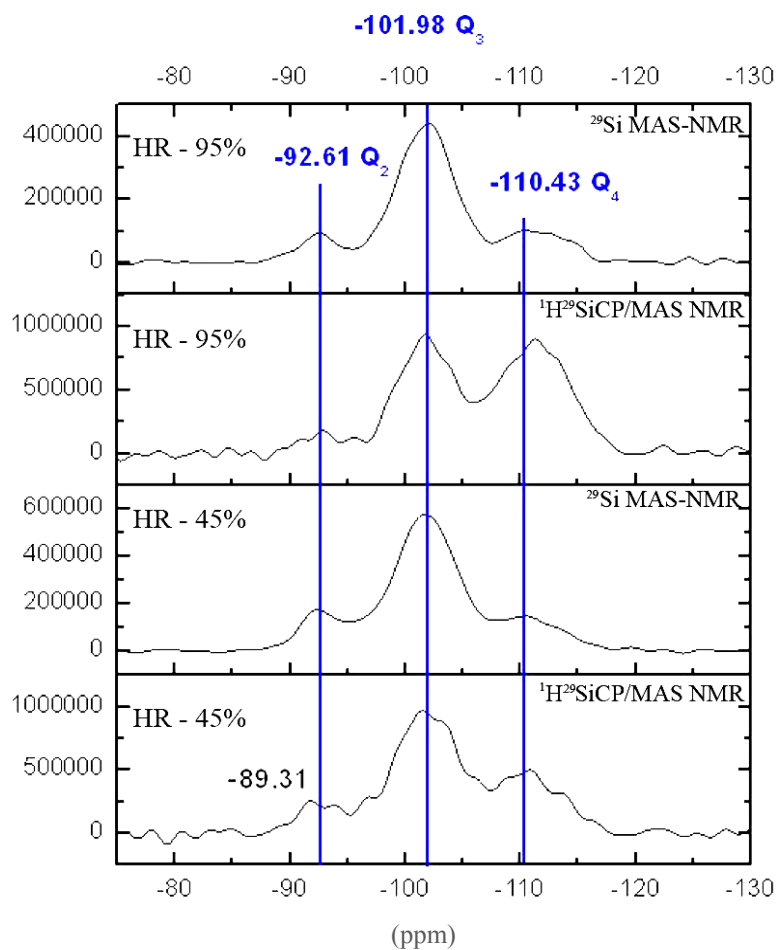


Fig. 4.6. ^{29}Si MAS NMR y ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR del tratamiento T2 curado a HR de 45 y > 95% y 21°C durante 45 días

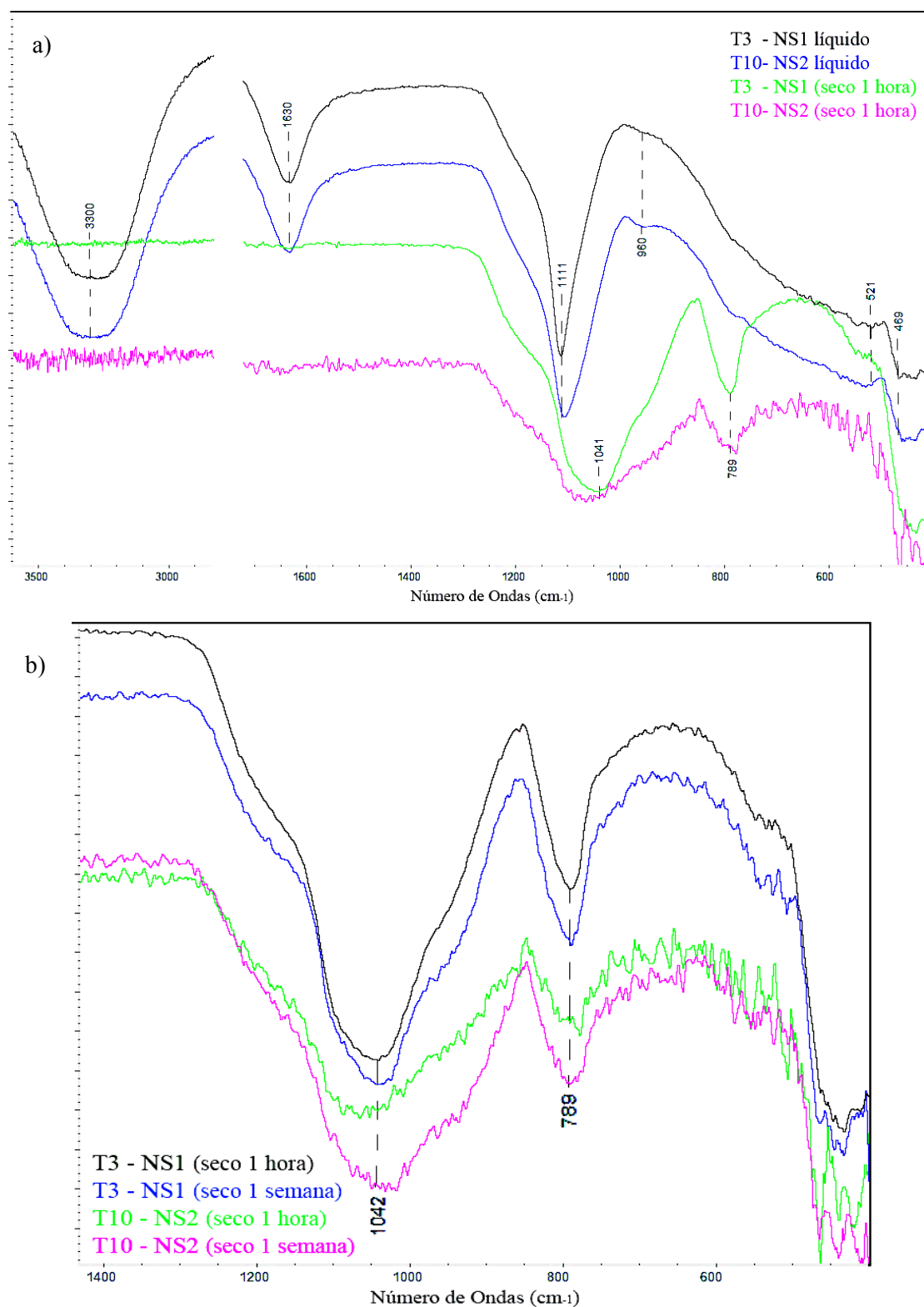
T3 y T10- Nanopartículas de dióxido de silicio (NS1 y NS2)

En la tabla 4.6 y en las figuras 4.7 (a, b) se advierte como ambos productos presentan espectros similares, tanto antes como después del secado. Dado que ambos son en base agua, los espectros de los productos líquidos muestran una curva muy ancha en la zona de tensión OH ($4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) y una aguda con un máximo en 1630 cm^{-1} correspondiente a la vibración por deformación del grupo H-O-H del agua; la banda más intensa correspondiente a vibraciones de tensión asimétrica Si-O se localiza en 1111 cm^{-1} . Tras el secado de la muestra, la banda principal se ensancha y

desplaza hacia menores números de onda ($\approx 1042 \text{ cm}^{-1}$), su forma es asimétrica y parece estar solapada con otras bandas hacia 1160 y 960 cm^{-1} , todas ellas debidas a vibraciones de tensión asimétrica Si-O, siendo la de número de onda más bajo asignable al Si-O de grupos silanoles Si-OH; adicionalmente se perfilan las bandas hacia 790 cm^{-1} , debidas a vibraciones de tensión simétrica Si-O, y hacia 450 cm^{-1} , debido a vibraciones de deformación en el plano O-Si-O en el SiO_2 .

Tabla 4.6. Longitudes de onda de las absorciones FTIR y grupos funcionales correspondientes a la evolución durante el secado de los productos T3-MEYCO MS 685 ® / T10- NANOESTEL ®

Asignación y número de onda (cm^{-1}) (NC)			
Líquido	Curado 1 semana	Grupo funcional	Refs.
4000-3000	-	ν O-H	[PUERTAS et al., 2004]
1630	-	γ H-O-H	[BARBARO et al., 1997]
1112	-	ν_a Si-O-Si	[ARCE, 2010]
-	1042	ν_a Si-O-Si	[DOMINGO et al., 2008]
960	-	ν_a Si-O	[RAU y KULISCH, 1994; HANNA et al., 1995; MOSQUERA et al., 2010]
-	789	δ Si-OH	[GUI-MEI-GAO et al., 2009]
-	541	ν_s O-Si-O	[BLANCO-VARELA et al., 2008]
521	-	ν_s SiO_4	[HANNA et al., 1995]
517	-	δ Si-O	[BENSTED y PRAKASH, 1974]
-	506	ν_s O-Si-O	[SÓCRATES, 2001]
450	464	ν_a Si-O	[PUERTAS et al., 2004]
432	-	δ O-Si-O	[WANG et al., 2011]
		ν_a Si-O	



Figs. 4.7. Espectros IR (ATR) de los tratamientos curados en ambiente laboratorio: T3 (NS1) y T10 (NS2) a) en líquido y tras secado de 1 hora; b) tras curado de 1 hora y 1 semana

T4- SIL + NC (1:3)

El espectro de esta mezcla en estado líquido es similar al del T1 (NC) en el mismo estado, si bien se ven bandas solapadas debidas al espectro del tratamiento T2 (966 y 793 cm^{-1}), así como modificación de intensidades debido a la suma de bandas en la misma posición (1101, 950 y 815 cm^{-1}), mientras que la absorción intensa hacia 1076 cm^{-1} aparece desplazada respecto a las de los tratamientos T1 y T2 debido a solapamientos de bandas (figura 4.8).

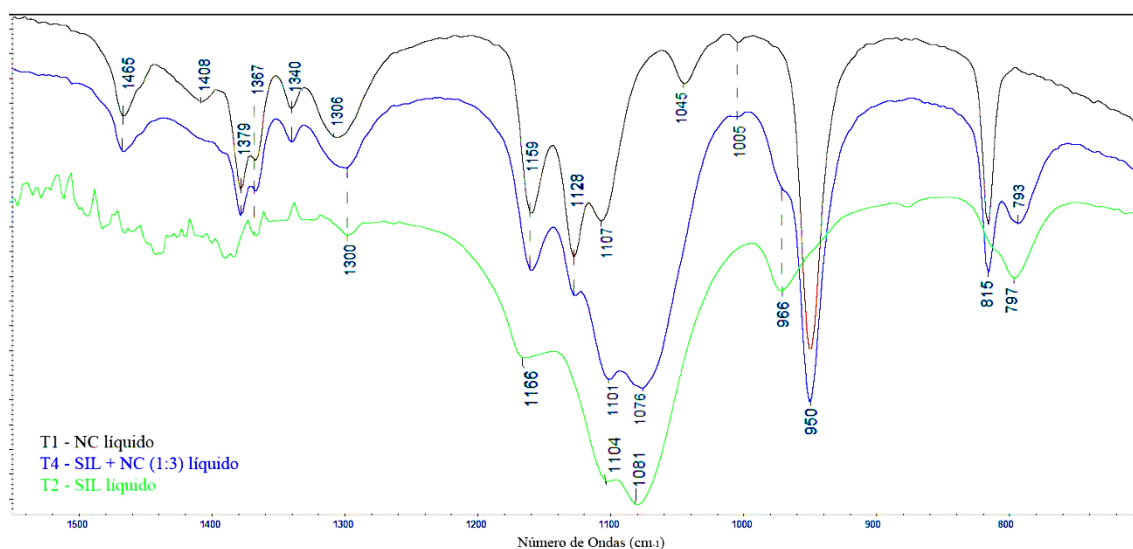


Fig. 4.8. Espectro IR (ATR) de los tratamientos T1 (NC), T2 (SIL) y T3 (SIL+NC 1:3) líquidos

Tras el curado durante 3 meses a las dos HR (figura 4.9), desaparecen de los espectros las señales de los grupos orgánicos (se evaporan) y ninguno de ellos presenta la banda del grupo hidroxilo de la portlandita. Esto se podría interpretar como una reacción del TEOS con la nanocal para dar un gel C-S-H muy pobre en calcio.

El espectro de estas muestras es muy parecido al de TEOS (T2) polimerizado, si bien en la muestra curada a 45(\pm 5)% de HR, la banda principal debida a vibraciones asimétricas Si-O está desplazada hacia números de onda menores (1050 cm^{-1}). El espectro de la muestra curada 3 meses en cámara húmeda (pero no el de la muestra curada a igual tiempo pero en ambiente seco) presenta señales asignables a CaCO_3 (1475 y 875 cm^{-1}) (tabla 4.7) y un desplazamiento de la banda principal Si-O hacia mayores números de onda, lo que indica que se ha producido una carbonatación del posible gel C-S-H con su correspondiente incremento de la polimerización.

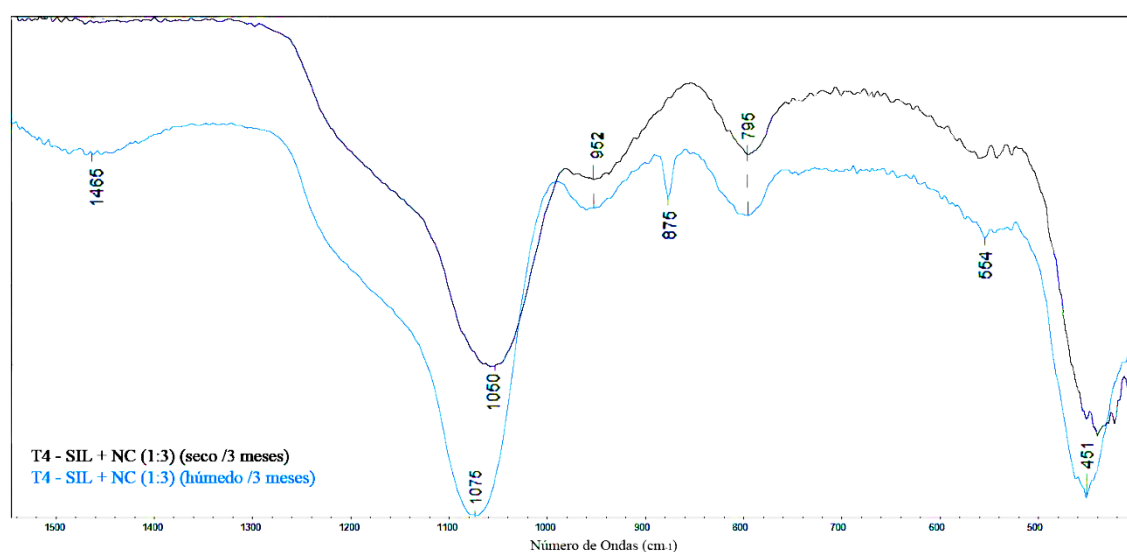


Fig. 4.9. Espectro IR (ATR) del tratamiento T4 (SIL+NC 1:3) tras curado de 3 meses a 45 y 90(\pm 5)% de HR

Tabla 4.7. Longitudes de onda de las absorciones FTIR y grupos funcionales correspondientes a la evolución durante el secado del tratamiento T4 en ambos ambientes

Asignación y número de onda (cm ⁻¹) (SIL+NC 1:3)					
Líquido	Curado 1 mes 90(±5)%	/ 3 meses (HR) 45(±5)% / 90(±5)%		Grupo funcional	Refs.
1076	1062	1495-1410		ν_a C-O	[COATES, 2000]
		1075		ν_a Si-O-Si	[COATES, 2000]
	953	1062		ν_a Si-O (Gel CSH)	[BLANCO-VARELA et al., 2008]
		953	958	ν_a Si-O	[HANNA et al., 1995]
792	795	875		δ Si-OH	[MOSQUERA et al., 2008]
		795		ν_a Si-O (Gel CSH)	[RUBIO et al., 1998]
	795	875		γ CO ₃ ²⁻	[STEPKOWSKA et al., 2004]
		795		ν_s Si-O-Si	[PEÑA et al., 2004]
631	559	795		γ CH ₃	[SALAZAR-HERNÁNDEZ, 2009]
		561		δ Si-O	[STEPKOWSKA et al., 2004]
530	559	554		δ CO	[SÓCRATES, 2001]
		451	451	δ Si-O	[STEPKOWSKA et al., 2004]
				δ O-Si-O	[GARCÍA et al., 2009]

T5- SIL + NC (3:1)

Previo al secado, el espectro de la mezcla es similar al del T2, a excepción del desplazamiento de la banda principal (de 1081 a 1050 cm⁻¹) y al registro de una nueva banda de pequeña intensidad en 879 cm⁻¹, que podría corresponder al etanol [TÉLLEZ et al., 2007], producto de la parcial hidrólisis del TEOS (figura 4.10). Tras una semana de curado las bandas de los grupos alcoxi no han desaparecido de los espectros.

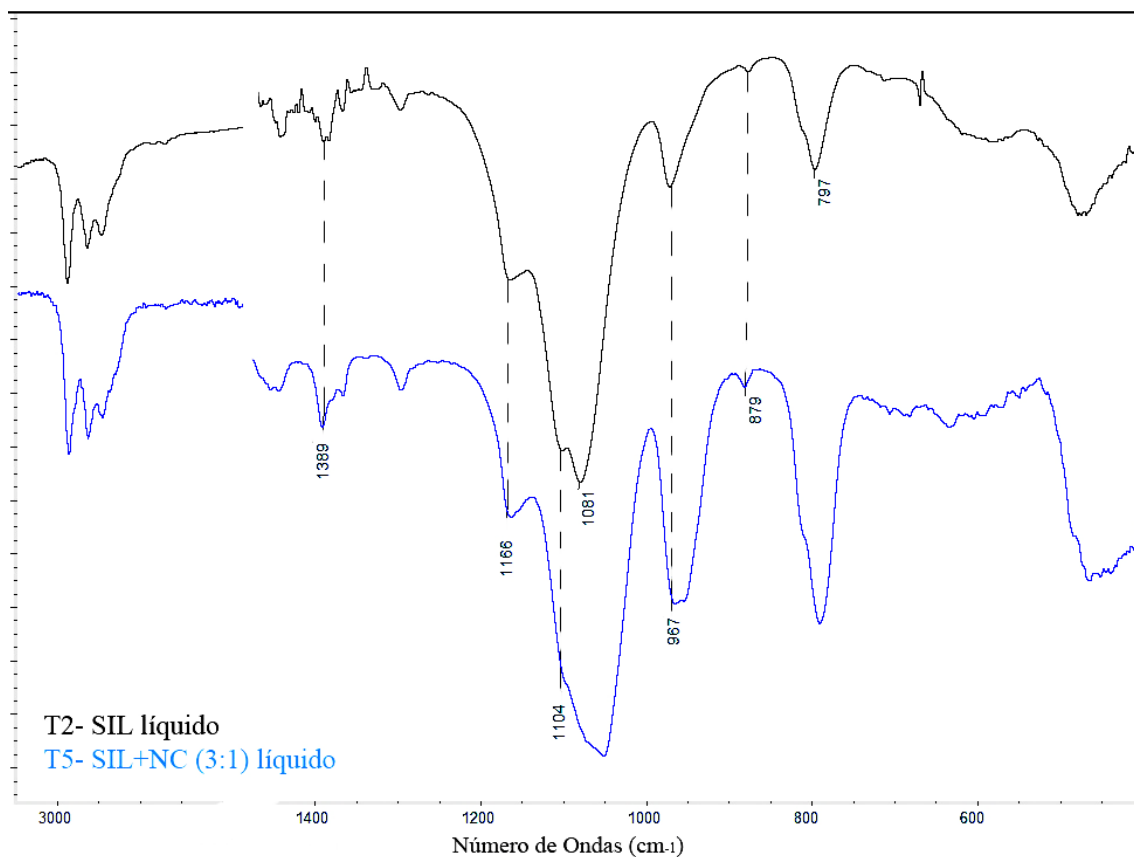


Fig. 4.10. Espectros IR (ATR) de los tratamientos T5 (SIL+NC 3:1) y T2 (SIL) líquidos

Tras tres meses de curado, las señales de los grupos orgánicos han desaparecido de los espectros y la HR de curado afecta poco a la posición de la banda más amplia de los silicatos, la curada a mayor HR presenta las bandas de agua más intensas y ninguna de las dos muestras parece, en este caso, estar carbonatada (figura 4.11).

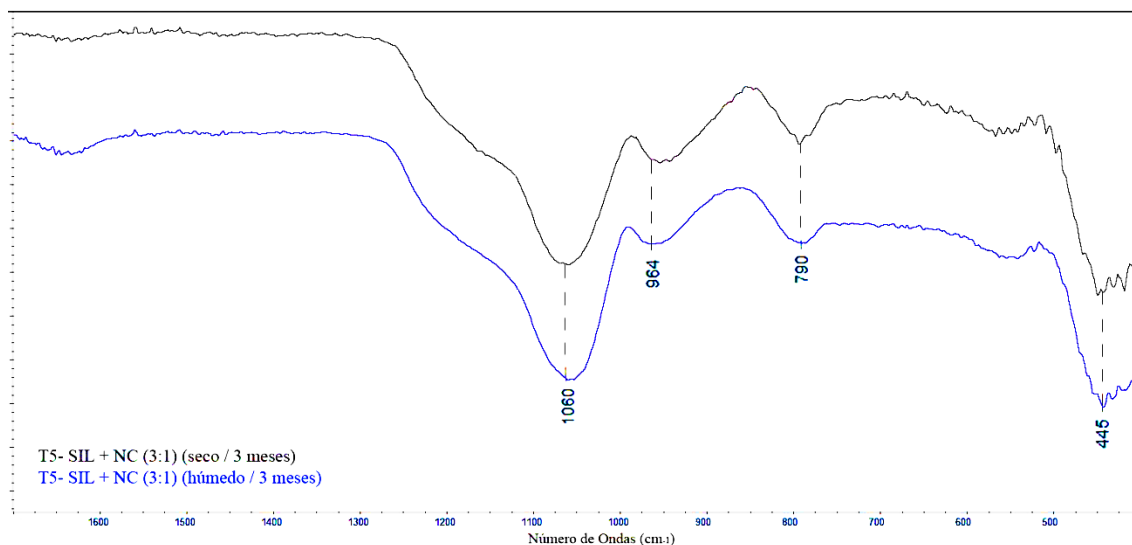


Fig. 4.11. Espectro IR (ATR) del tratamiento T5 (SIL+NC 3:1) tras curado de 3 meses a 45 y 90(±5)% de HR

Al comparar los espectros FTIR (figura 4.12) de los tratamientos T4 y T5 tras 3 meses de curado, no se observan cambios importantes en la posición de las bandas de silicatos debidas a la diferente proporción de TEOS y nanocal en cada una de ellas, salvo por el efecto de la carbonatación, en cuyo caso la banda principal de silicatos se desplaza hacia mayores número de ondas ($\Delta \approx 17 \text{ cm}^{-1}$) y es visible en la muestra T4 curada en ambiente húmedo. El FTIR de estas muestras curadas durante 1 mes en ambiente húmedo, en el que no se ha producido carbonatación, es similar a los ya descritos, y en sus espectros, ^{29}Si MAS NMR y $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ CP/MAS NMR, no se identifican bandas características del gel C-S-H, siendo similares a los del TEOS polimerizado, probablemente debido a la pequeña cantidad de gel formado (figura 4.13).

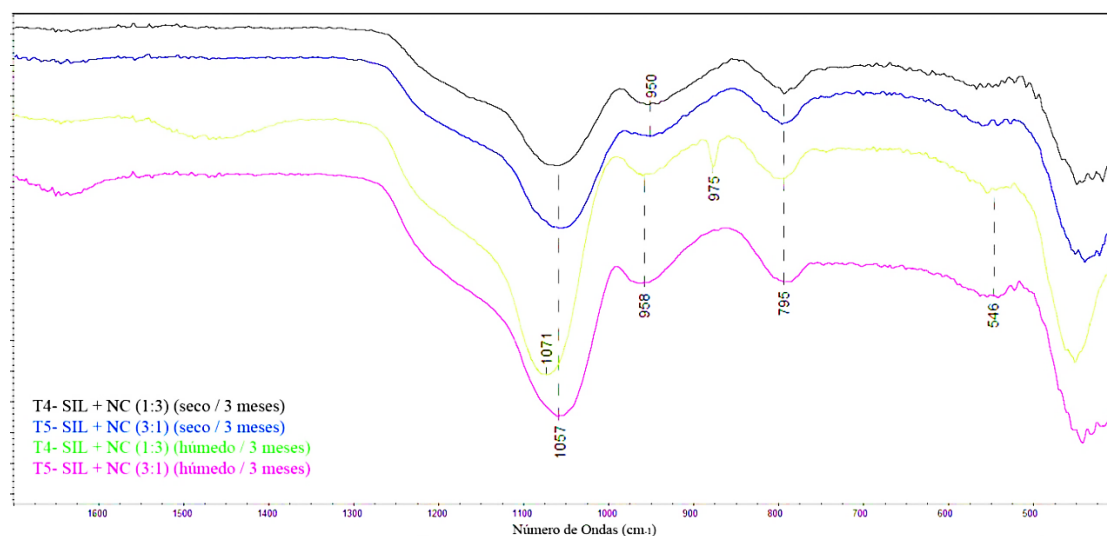


Fig. 4.12. Espectro IR (ATR) de los tratamientos T4 (SIL+NC 1:3) y T5 (SIL+NC 3:1) de 3 meses a 45 y 90(±5)% de HR

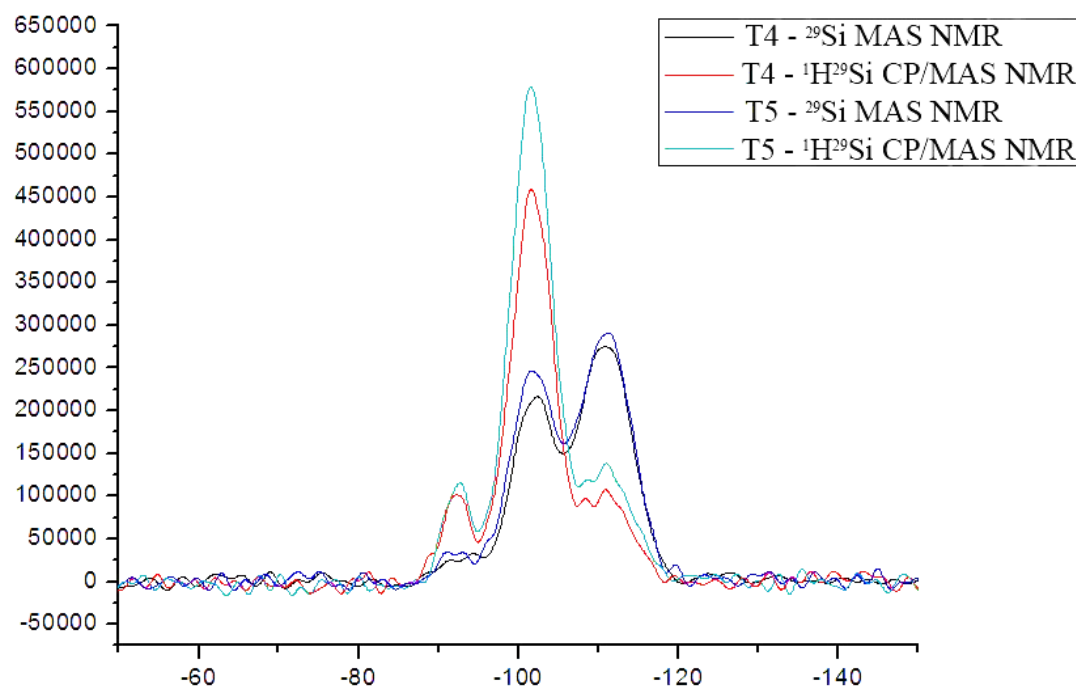


Fig. 4.13. Espectros ^{29}Si MAS NMR y $^1\text{H}^{29}\text{Si}$ CP/MAS NMR de los tratamientos T4 y T5 curados durante 1 mes a > 95% HR y 21°C

T6- NS1 + NC (1:3) y T7- NS1 + NC (3:1)

Al comparar los espectros FTIR de los tratamientos T6 y T7, tras 3 meses de curado (figura 4.14), no se observan bandas que indiquen la presencia de portlandita, ni cambios importantes en la posición de las bandas de silicatos debidas a la diferente proporción de nanosílice (NS1) y nanopartículas de hidróxido de calcio en cada una de ellas. Los espectros de las muestras con mayor proporción de nanocal presentan bandas de CaCO_3 , previsiblemente calcita, más intensas cuando el curado se hace en seco. La banda principal de silicatos se sitúa hacia 1059 cm^{-1} [JEONG et al., 2001], sin que se observe desplazamiento por efecto de la carbonatación. No queda claro, a través de este estudio espectroscópico, que haya reacción entre NS1 y NC, si bien, la ausencia de bandas de portlandita en las muestras no carbonatadas lo sugiere.

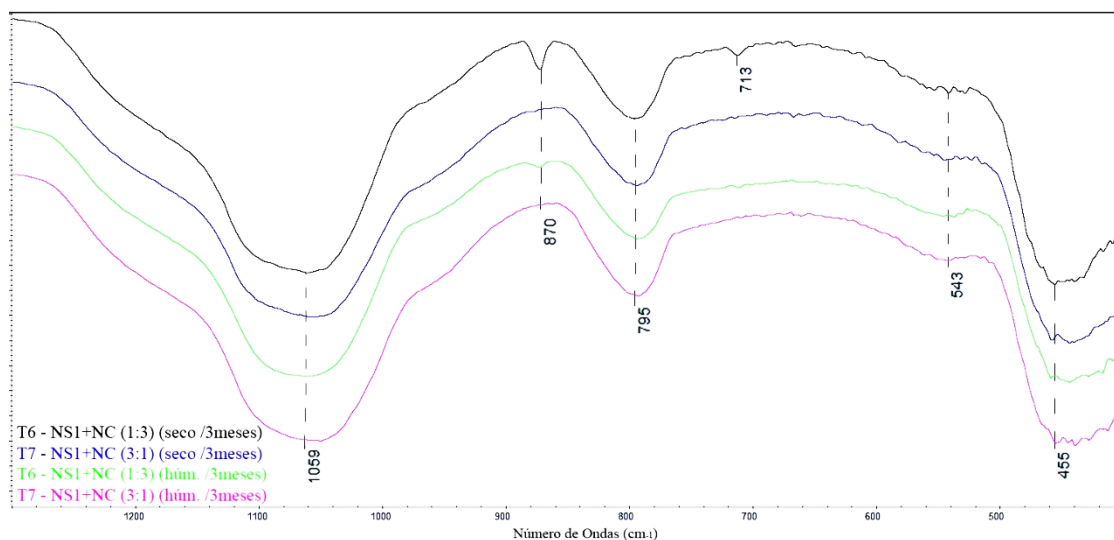


Fig. 4.14. Espectro IR (ATR) de los tratamientos T6 (NS1+NC (1:3)) y T7 (NS1+NC (3:1)) tras curado de 3 meses a HR de 45 y 90(±5)%

T8- NS1 + SIL (1:3) y T9- NS1 + SIL (3:1)

Los espectros IR (ATR) de los tratamientos T8 y T9 en estado líquido se corresponden con la suma de los productos T2 y T3. Tal y como se mostró en la figura 3.5 los dos componentes de los tratamientos T8 y T9 son insolubles, por lo que durante el curado se produjo una segregación de fases, siendo una de ellas transparente y otra de color blanquecino.

Los espectros FTIR de ambas fases en la muestra T8 se recogen en la figura 4.15 a, en la que observan absorciones de vibraciones de tensión asimétrica Si-O (≈ 1156 y 1062 cm^{-1}) y simétrica ($\approx 790\text{ cm}^{-1}$). Las bandas hacia $950\text{-}968\text{ cm}^{-1}$ se interpretan como de vibraciones de tensión asimétrica Si-O de grupos silanol Si-OH; las bandas hacia 450 cm^{-1} se deben a vibraciones de deformación en el plano O-Si-O. Los espectros FTIR de ambas fases tienen la banda principal de los silicatos desplazada $15\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ hacia menores números de onda respecto al del TEOS hidrolizado y polimerizado previamente descrito, y unos 20 cm^{-1} hacia mayores número de ondas respecto al espectro del NS1. A su vez, la banda de tensión simétrica Si-O de silanoles es más intensa en el espectro de la fase transparente que en el de la blanca. Estos resultados revelan que ambas fases contienen TEOS y NS1, siendo preponderante en la fase transparente el TEOS y en la fase blanca el NS1.

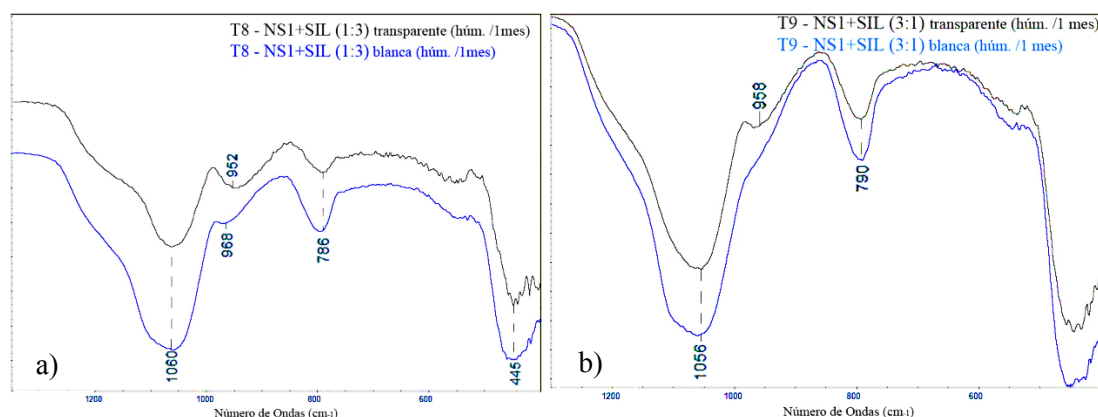


Fig. 4.15. Espectro IR (ATR) de los tratamientos: a) T8 (NS1+SIL 1:3); b) T9 (NS1+SIL 3:1) curados a $90(\pm)5\%$ HR durante 1 mes

Resultados similares a los ya descritos se pueden ver en los espectros de las dos fases, transparente y blanca, de la muestra T9 curada en ambiente húmedo durante 1 mes (figura 4.15 b); en este caso la banda de tensión asimétrica Si-O de silanoles es menos intensa en ambos espectros que en los correspondientes de la muestra T8, toda vez que el contenido en TEOS en el tratamiento T9 es menor. Sin embargo, nuevamente se observa que ambas fases contienen TEOS y NS1, siendo preponderante en la fase transparente el TEOS y en la fase blanca el NS1. Estos resultados, sin embargo, no indican si ha habido algún tipo de reacción entre el TEOS y el NS1 o si los desplazamientos de la banda principal de silicatos se deben simplemente a una suma de bandas de cada uno de los componentes de la mezcla.

4.2. INTERACCIÓN FÍSICA MORTERO DE CEMENTO-CONSOLIDANTES

De entre todas las propiedades físicas e hídricas del mortero de cemento que se van a caracterizar a continuación, dos de ellas, permeabilidad al vapor de agua y resistencia a la compresión son fundamentales para evaluar la eficacia y compatibilidad de los tratamientos consolidantes.

4.2.1. PROPIEDADES HÍDRICAS

4.2.1.1. PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA

En la tabla 4.8. se recogen los coeficientes de conductividad del vapor de agua (δ) en las probetas de mortero usado como control (M11-Blanco) y con la aplicación de los distintos productos. Se muestran ordenados por orden decreciente del descenso de la permeabilidad.

Tabla 4.8. Coeficientes de conductividad de vapor de agua del mortero de cemento (δ) con y sin tratamientos consolidantes

	δ (Kg/m.s.Pa)	% reducción
M5- SIL + NC (4:1)	0,70E-12	63,1
M4- SIL + NC (1:4)	0,77E-12	59,4
M8- NS1 + SIL (1:9)	0,84E-12	55,9
M2- SIL	0,87E-12	54,2
M1- NC	0,92E-12	51,5
M9- NS1 + SIL (1:1)	0,95E-12	50,0
M3- NS1	1,05E-12	44,8
M7- NS1+ NC (3:2)	1,16E-12	39,0
M6- NS1+ NC (1:6)	1,38E-12	27,3
M10- NS2	1,44E-12	24,3
M11- Blanco	1,90E-12	-

El coeficiente de conductividad al vapor de agua del mortero sin consolidante es de $0,19 \cdot 10^{-11}$ kg/m s Pa. Si contrastamos este dato con la bibliografía disponible [FRATTOLILLO et al., 2005; CARMONA, 2010], surgen morteros con composiciones y dosificaciones muy distintas, así como resultados con unidades diferentes, derivando en una comparación compleja. Asimismo, cabe destacar que el tipo de mortero y la relación árido-cemento (5:1) y agua-cemento (1:2) son particulares para este trabajo, pues cuenta con unas propiedades determinadas en su diseño que favorecen una mayor porosidad, incrementando su permeabilidad al vapor respecto a otros ejemplares.

No obstante, en comparación con materiales pétreos presenta una permeabilidad al vapor de agua baja, similar o inferior a variedades graníticas (tabla 4.9) [NEVILLE, 1996] que registran generalmente valores inferiores a otros pétreos comúnmente empleados en patrimonio: de $0,08583 \cdot 10^{-11}$ kg/m s Pa del granito de Roan hasta los $0.04083 \cdot 10^{-11}$ kg/m s Pa del granito de Axeitos [RIVAS et al., 1998].

TIPO DE ROCA	COEFICIENTE DE PERMEABILIDAD K (M/S)	RELACION A/C DE PASTA MADURA PARA LA MISMA PERMEABILIDAD
"Trapa" densa	$2.47 \cdot 10^{-14}$	0.38
Diorita cuarcífera	$8.24 \cdot 10^{-14}$	0.42
Mármol 1	$2.39 \cdot 10^{-13}$	0.48
Mármol 2	$5.77 \cdot 10^{-12}$	0.66
Granito	$5.35 \cdot 10^{-11}$	0.70
Arenisca	$1.23 \cdot 10^{-10}$	0.71
Granito	$1.56 \cdot 10^{-10}$	0.71

Tabla 4.9. Coeficiente de permeabilidad al vapor de agua para distintos materiales pétreos y relación agua/cemento (A/C) de pastas de cemento para la misma permeabilidad [NEVILLE, 1996]

La reducción en la tasa de transmisión de vapor de agua resultante de los tratamientos es muy variable, entre un 63 y un 24%. Siempre que está presente el silicato de etilo, en comparación con los otros dos compuestos (nanopartículas de hidróxido de calcio y nanopartículas de dióxido de silicio) se favorece una mayor reducción de la permeabilidad. Así, el mayor descenso se corresponde con la probeta M5 (silicato de etilo + nanopartículas de hidróxido de calcio en proporción (4:1) con una permeabilidad de $0,7 \cdot 10^{-12}$ kg/m.s.Pa), seguida de la M4 (silicato de etilo +

nanocal, 1:4), M8 (nanosílice 1 + silicato de etilo, 1:9) y M2 (silicato de etilo) todas ellas con descenso superiores al 50%. Por el contrario, las nanopartículas de dióxido de silicio, así como sus combinaciones con nanopartículas de hidróxido de calcio, son los que presentan una menor disminución de la permeabilidad, en particular el NS2.

En general, es inevitable la reducción de la permeabilidad al vapor de agua tras la aplicación de los consolidantes, pues se añade un producto que va a ocupar un espacio antes vacío. Con la aplicación de TEOS se obtienen resultados diversos, como recoge la bibliografía. Así, esta propiedad se ve reducida de un 17-61% en función del contenido de órgano-silicio del producto [CASELLI y KAGI, 1995]. Mosquera et al. [2008] recogen descensos inferiores, entre 11 y 33%. Maravelaki-Kalaitzaki et al. [2008], en contraposición a este estudio, observan una menor reducción de esta propiedad con la aplicación de TEOS ($30(\pm 6)$ - $28(\pm 4)\%$) que con una dispersión de partículas de sílice ($43(\pm 8)$ - $51(\pm 9)\%$). Mientras que Maxová et al. [2000] registran mayores descensos con el silicato de etilo que combinado con humo de sílice.

En el caso de las nanopartículas de portlandita, autores como Yang et al. [2011] señalan que entre sus ventajas está el dejar traspasar a la piedra mejor que otros productos, originando descensos en la permeabilidad, en muchos casos, despreciables. Por el contrario, otras publicaciones relacionadas con la consolidación por biomineralización del carbonato cálcico con bacterias, sí reflejan una reducción de la permeabilidad al vapor de agua tras la carbonatación [VAN TITTELBOOM et al., 2010]. Esta modificación depende de la especie de bacteria, así como de la metodología empleada, aunque algunos autores han encontrado resultados comparables en permeabilidad al vapor similar a algunos siloxanos [DE MUYNCK et al., 2008]. En nuestro estudio, la reducción de esta propiedad es de $\approx 50\%$, superior a la producida por la nanosílice, como también han observado Licchelli et al. [2011].

Maravelaki-Kalaitzaki et al. [2006] registran descensos de permeabilidad de entre el 12-15% con la aplicación de la nanosílice, inferiores a los de este estudio, que oscilan entre un 24 y un 45% según la marca de sílice empleada.

Otros materiales como el poliéster pueden provocar reducciones en la permeabilidad de una arenisca de un 70%, o de un 40% en el caso de una cera [MAXOVÁ et al., 2006].

Autores como Zádor [1992] recomiendan no superar un máximo de pérdida de vapor de agua del 15% respecto a la superficie sin tratar, sin embargo, otros apuntan límites próximos al 25% [MARAVELAKI-KALAITZAKI et al., 2006]. En este estudio la reducción en los valores porcentuales de las probetas tratadas respecto a las no tratadas supera, en la mayor parte de los casos, estos umbrales, oscilando entre un 24 y un 63%, si bien, estos resultados son próximos a experiencias similares donde se han obtenido disminuciones en la difusión del vapor de agua del 40 al 60% [PIACENTI et al., 1995; ALCALDER et al., 1990].

Es necesario remarcar que en este estudio la reducción en la permeabilidad se ha valorado sobre especímenes de laboratorio en buen estado de conservación y no en morteros disgregados y más porosos. Por tanto, habría que ajustar estas reducciones en función de una problemática concreta. Lo ideal sería conseguir, tras la aplicación de un consolidante, una permeabilidad similar a la del material sin degradar que permita la evaporación del agua del interior del monumento sin obstáculos. De lo contrario, se favorecen fenómenos de retención de humedad o cristalización de sales en la interfase entre la piedra tratada y la sana, lo que generaría tensiones que podrían dar lugar a disyunciones y posterior desprendimiento.

4.2.1.2. ABSORCIÓN DE AGUA A BAJA PRESIÓN

Es importante conocer la hidro-repelencia de los productos para valorar si es recomendable aplicar un producto hidrofugante tras el consolidante.

Las variaciones que se producen en la absorción de agua dependen, tanto del producto aplicado (naturaleza polar o apolar, capacidad para rellenar los poros, etc.),

como del sistema poroso del material investigado (presencia de aditivos, relación agua/cemento, árido, etc.) [GISBERT et al., 2007].

En la tabla 4.10 se representa la cantidad de agua absorbida por las distintas superficies estudiadas. La aplicación de los consolidantes ha resultado en una notable disminución de la absorción de agua, especialmente la combinación de silicato de etilo con nanosílice (M8; 0,33 kg/m² h) o con nanocal (M5; 0,35 kg/m² h). El silicato de etilo solo y las nanopartículas de hidróxido de calcio son tratamientos menos hidro-repelentes (M1, M2; 1,05 kg/m² h) mientras que la nanosílice sola (M10) o en combinación con un bajo porcentaje de nanocal (M7) prácticamente no modifican la capacidad de absorción del mortero.

Tabla 4.10. Absorción de agua a baja presión de los morteros de cemento tratados con los consolidantes y sin tratar (por orden de menor a mayor absorción a los 60 minutos)

	Absorción de agua (kg/m ² h)	Absorción entre 5-15 min. (cm ³)
M8- NS1 + SIL (1:9)	0,33	0,02
M5- SIL + NC (4:1)	0,35	0,03
M9- NS1 + SIL (1:1)	0,42	0,04
M4- SIL + NC (1:4)	0,75	0,08
M6- NS1 + NC (1:6)	0,93	0,14
M1- NC	1,05	0,17
M2- SIL	1,05	0,15
M10- NS2	1,93	0,27
M11- Blanco	1,98	0,1
M7- NS1 + NC (3:2)	2,19	0,4

De acuerdo con el umbral de absorción de agua establecido por Nwaubani y Dumbelton [2001], 0,35 kg/m² h, solo dos tratamientos, M8 y M5, mantendrían bien hidrofugado al mortero. Otros autores, por el contrario, consideran que un material es resistente a la penetración de agua de lluvia si el contenido de agua absorbida por el material con el tubo Karsten entre 5 y 15 minutos es igual o inferior a 0,5 cm³ [DE WITTE et al., 1998]. En este caso, el mortero sin tratar ya sería de por sí resistente a la penetración de agua de lluvia.

La evolución de la absorción de agua con el tiempo se representa en la figura 4.16. La mayor pendiente y, por tanto, mayor velocidad de absorción de agua, se produce durante los primeros 15 minutos. Los tratamientos más eficientes son los que provocan durante esta fase inicial una menor absorción de agua [NWAUBANI y DUMBELTON, 2001]: M5 (SIL+NC (4:1)), M8 (NS1+SIL (1:9)) y M9 (NS1+SIL (1:1)). Por el contrario, las probetas tratadas con nanosílice, M7 (NS1+NC (3:2)) y M10 (NS2), que muestran la mayor velocidad de absorción de agua inicial, presentan la menor hidro-repelencia tras la hora de ensayo.

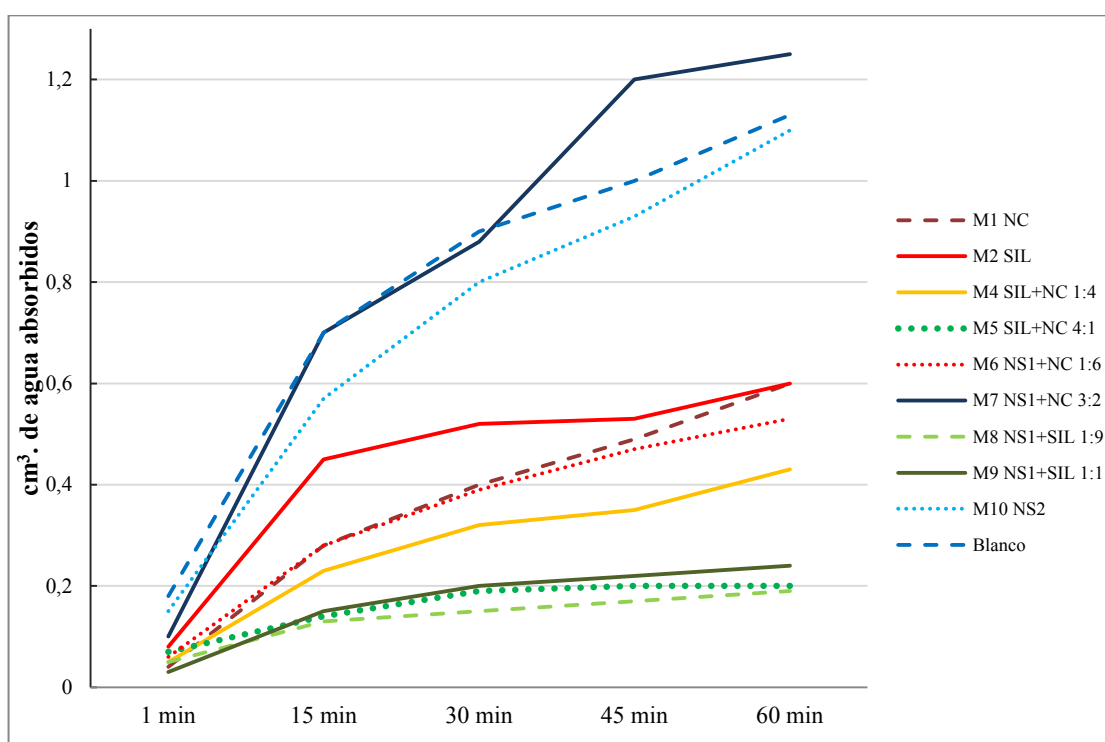


Fig. 4.16. Absorción de agua a baja presión de las probetas tratadas y sin tratar

En materiales pétreos tratados con silicato de etilo [GARCÍA-GARMILLA et al., 2002] se han determinado reducciones de la absorción de agua superiores al 90%. En este estudio el mayor descenso en la absorción de agua, en torno al 80%, se consigue con una mezcla de silicato de etilo y nanosílice (M8; NS1+SIL (1:9)).

El uso de sílice como aditivo o sustitutivo de parte del cemento, desde hace más de 50 años, ha demostrado ser también un reductor de la permeabilidad [BAYASI, 1992; BAYASI y ZHOU, 1993; SEGEL, 2006]. Las partículas de nanosílice, por su alta superficie efectiva de reacción, aumentan el volumen de productos de hidratación refinando los poros del material [LIN y TSAI, 2006; SEGEL, 2006]. En este estudio, sin embargo, la adición de NS1 una vez fraguado el mortero no modifica la permeabilidad al agua líquida, pero sí en combinación con otros compuestos que facilitan su penetración (su principal inconvenientes frente al resto de los tratamientos).

Las nanopartículas de hidróxido de calcio son reconocidas en la bibliografía como responsables de significativos descensos de la permeabilidad al agua líquida. Así, por ejemplo, Varenym Achal [2011] registra descensos del 80% en morteros de cemento. En este trabajo la nanocal disminuye en un 47% la absorción de agua, pero en combinación con el silicato de etilo el descenso supera el 60% (M4; SIL+NC (1:4)) y el 80% (M5; SIL+NC (4:1)).

4.2.2. PROPIEDADES FÍSICAS

4.2.2.1. POROSIMETRÍA DE MERCURIO

La porosidad abierta que está conectada con la superficie externa controla el transporte de fluidos a través de la piedra [MENG, 1992]. La del mortero antes de la aplicación de los tratamientos es de 12,85%, siendo el diámetro de poro medio de 0,0769 μm (tabla 4.11). La mitad de su porosidad se concentra en el intervalo de 1-0,01 μm , mientras que la otra parte aparece homogéneamente repartida, principalmente en valores superiores a 1 micra, según se muestra en la tabla 4.11. El

mayor número de poros (3,79%) tiene un tamaño comprendido entre 0,1-0,01 μm que se corresponden con los poros capilares de la matriz cementante. El resto de la porosidad, de mayor tamaño (macroporos), es la de la zona de transición interfacial pasta - árido [SHANE et al., 2000] que controla el transporte capilar del agua y los consolidantes.

Tabla 4.11. Porosidad total, distribución porcentual de poros y tamaño de poro medio (4V/A, supone los poros cilíndricos) de los morteros de cemento tratados y sin tratar

	Total (% vol.)	Ø poro (μm)						Ø poro medio(4V/A) (μm)
		>100	100-10	10-1	1-0,1	0,1-0,01	<0,01	
M5- SIL + NC (4:1)	8,80	0,94	0,57	0,65	3,31	3,07	0,26	0,0575
M2- SIL	9,47	0,44	0,44	1,03	3,75	3,51	0,31	0,0558
M8- NS1 + SIL (1:9)	10,27	0,97	0,41	0,29	5,24	3,27	0,09	0,0934
M7- NS1 + NC (3:2)	11,03	0,52	0,34	0,71	3,78	5,29	0,39	0,0469
M4-SIL + NC (1:4)	11,13	1,60	0,62	1,20	3,51	3,89	0,31	0,0583
M9- NS1 + SIL (1:1)	11,14	1,23	0,92	0,87	3,81	4,17	0,13	0,0743
M3- NS1	11,65	2,21	0,61	0,72	3,25	4,79	0,07	0,0726
M10-NS2	11,96	0,87	0,57	1,21	4,59	4,50	0,21	0,0666
M6- NS1 + NC (1:6)	12,08	0,66	0,87	1,06	4,66	4,57	0,26	0,0612
M1- NC	12,52	2,45	1,82	0,82	2,52	4,57	0,34	0,0625
M11- Blanco	12,85	1,98	1,19	1,92	3,69	3,79	0,28	0,0769

La porosidad de este mortero es algo superior a la determinada en morteros de cemento Pórtland con árido normalizado [ZHANG y LI, 2011], como era previsible al eliminar los áridos finos. Si se contrasta con la porosidad de materiales pétreos, estaría dentro del rango de las rocas sedimentarias (5-30%) [ZOGHLAMI, 2003].

En la tabla 4.11 se representan los resultados de porosimetría tras la aplicación de los tratamientos, ordenados de menor a mayor porosidad total. La aplicación de silicato de etilo de forma aislada (M2) o en combinación con menores proporciones de nanocal (M5) o nanosílice (M8) resulta en las mayores reducciones de la porosidad total, entre 32 y 20%. Los tres tratamientos reducen prácticamente a más de la mitad

los poros de diámetro comprendido entre 100 y 1 μm (figura 4.17). Esta disminución generalizada de la macroporosidad se refleja en un destacado incremento de las resistencias mecánicas: entre 46 y 39% a compresión (apartado 4.2.2.3.; figura 4.18), un aumento de la hidro-repelencia (apartado 4.2.1.2.) y una reducción de la conductividad del vapor de agua (apartado 4.2.1.1.; tabla 4.8), pero no en un significativo aumento de los poros menores de 0.1 μm (tabla 4.11) por la transformación de los poros de mayor tamaño (solo en la probeta tratada con M8 aumenta de forma destacada el porcentaje de los poros de tamaño comprendido entre 1-0,1 μm). En materiales pétreos, en cambio, sí es común que el silicato de etilo aumente la microporosidad al tiempo que disminuye la macroporosidad, bien porque el consolidante se concentra principalmente en los estrechamientos de la red porosa y obstruye los poros o bien por la aparición de microfisuras en el consolidante como consecuencia de la evaporación del disolvente [ZOGHLAMI et al., 2005]. En el caso del mortero, el silicato de etilo no solo rellena los poros de mayor tamaño (interacción física), sino que además, disminuye la porosidad capilar (fundamentalmente concentrada en el intervalo 0,1-0,01 μm), y aumenta ligeramente los poros del gel C-S-H, pudiéndose relacionar este fenómeno con la precipitación de una mayor cantidad de gel C-S-H, de acuerdo a los estudios de la interacción química a través de FTIR y ²⁹Si MAS NMR (apartado 4.3.1.).

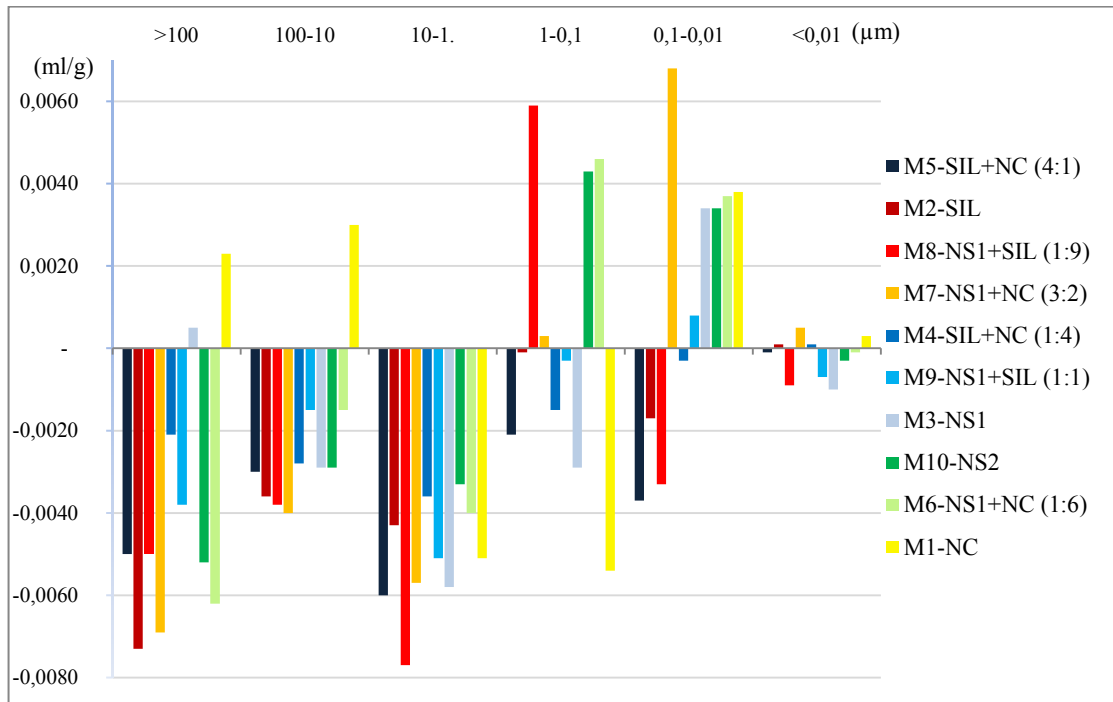


Fig. 4.17. Histograma de la variación en la distribución de poros en relación al volumen de poro (ml/g) tras la aplicación de los tratamientos

Las mezclas de nanosílice y nanocal con menor contenido de silicato de etilo, M9 y M4 respectivamente, disminuyen la porosidad en torno al 13-14% (tabla 4.11) e incrementan las resistencias entre un 17 y 22% (apartado 4.2.2.3.). M9 y M4 rellenan preferentemente los poros de diámetro superior a 1 μm .

La combinación de nanosílice y nanocal (M6 y M7), reduce más la porosidad cuando la proporción de NS1es mayor (M7) y su efecto se concentra en los poros de diámetro $> 1 \mu\text{m}$ que disminuyen, y en los de diámetro comprendido entre 1 y 0.01 μm que aumentan (figura 4.17). La muestra M7, con mayor contenido en NS1, incrementa además la proporción de los $< 0.01 \mu\text{m}$, lo que indicaría un aumento del gel C-S-H por reacción de NS1 con NC y la propia portlandita de la pasta de cemento. Esta particularidad también se refleja en la destacada reducción del tamaño del diámetro de poro medio del mortero, de 0,0769 a 0,0469 μm .

Los tratamientos solo a base de nanosílice, M3 y M10, reducen la porosidad del mortero en tan solo un 7-9% (tabla 4.11) debido a su escasa penetración (apartado 4.2.4.), lo que se traduce en un nulo o mínimo incremento de las resistencias (apartado 4.2.2.3.). En relación a la distribución de tamaño de poros, al rellenar parcialmente los poros de mayor diámetro, aumentan la proporción de poros de diámetro comprendido entre 0,1-0,01 micras (M3) y 1-0,01 micras (M10) respectivamente (el incremento de tan solo un 5% en los poros mayores de 100 micras registrado en la probeta con NS1 (M3), se relaciona con la elaboración de las probetas y no con el tratamiento).

La nanocal (M1) sola apenas modifica la porosidad del mortero (tabla 4.11). En combinación con una pequeña fracción de nanosílice (M6, NS1+NC = 1:6) logra reducir levemente la porosidad, pero cuando la relación nanosílice : nanocal es más elevada (3:2), en M7, se produce un efecto sinérgico (reacción puzolánica) que provoca un descenso en la porosidad del 14% y un incremento de la resistencia a compresión del 22% (apartado 4.2.2.3.), a pesar de que la cantidad de producto aplicado en M7 es $\frac{1}{4}$ de la empleada en M6.

Cuando se aplican los productos comerciales al mortero la reducción de porosidad total observada sigue el orden $SIL > NS1 > NS2 > NC$. NC posee la menor viscosidad y densidad (tabla 3.1), por lo que a priori sería el tratamiento con mayor capacidad de penetración, seguido del SIL y a mayor distancia de NS1 y NS2; de hecho el volumen de NC y SIL aplicado sobre las probetas de mortero fue muy superior al de NS1 y NS2 (tabla 3.2). Sin embargo NC tiene una proporción de principio activo muy inferior a SIL, por lo que la cantidad de dicho principio activo depositado en los morteros es muy superior en los tratados con SIL que con NC, NS1 o NS2. Por otra parte, las reacciones de consolidación son también muy diferentes, carbonatación en el caso del NC e hidrólisis y condensación o reacción con la portlandita o el gel C-S-H de la pasta de cemento en el caso del SIL o puzolánica en el caso del NS1 y NS2. Todos estos aspectos justifican la mayor eficacia del tratamiento SIL en lo referente a la reducción de porosidad con respecto a la exhibida por los otros tres productos comerciales.

Al combinar los tratamientos comerciales entre sí nuevamente son aquellos que contienen SIL los que producen un mayor descenso en la porosidad del mortero, sobre todo si tanto NC como NS1 están en la menor proporción de las ensayadas; el orden de mayor a menor reducción de porosidad sería $M5 > M8 > M4 > M9$. Cabe destacar que el mortero M5 (SIL+NC (4:1)) fue consolidado con un menor volumen de tratamiento que el M2 (SIL), y sin embargo es el que menor porosidad tiene de todos los ensayados; sin duda el NC redujo la viscosidad y densidad del SIL y favoreció su penetración y la reacción puzolánica, lo que mejoró su eficacia. A su vez en el mortero M8 (NS1+SIL (1:9)) la presencia de NS1 redujo ligeramente el volumen de SIL aplicado y mermó moderadamente su eficacia respecto a la mostrada por el silicato de etilo sin mezcla alguna. Las otras dos combinaciones con mayores contenidos de NC y NS1 (M4 (SIL+NC (1:4) y M9 (NS1+SIL (1:1))), fueron moderadamente eficaces ya que ambas redujeron el volumen de silicato depositado en los morteros.

Cuando se combinaron los tratamientos NC y NS1 solo se mostró moderadamente eficaz en la disminución de la porosidad el aplicado al mortero M7 (NS1+NC (3:2)); la presencia de NC, si bien no modificó el volumen con el que se impregnó con NS1, favoreció la reacción puzolánica y disminuyó la porosidad del mortero en mayor medida de lo que lo hicieron cada uno de sus componentes por separado.

Todos los tratamientos con la excepción del M8 (NS1+SIL (1:9)), son también los responsables de la mayor disminución de su diámetro de poro medio, aspecto favorable para la durabilidad del material, al ser este parámetro físico el principal responsable de la difusión de iones tales como el cloruro (su transporte aumenta linealmente con el tamaño medio de poro [LI y ROY, 1986; MOON et al., 2006]), una de las causas más comunes de deterioro de hormigones armados. El tratamiento con NS1 (M3) y sus combinaciones con silicato de etilo (M8 y M9) descienden notablemente los poros de gel $< 0,01 \mu\text{m}$ (figura 4.17), lo que favorece el incremento en el diámetro de poro medio ($4V/A$), particularmente destacado en M8 ($\emptyset = 0,0934$, tabla 4.11), factor que parece indicar que la nanosílice en presencia de silicato de etilo

no favorece la formación nuevos geles C-S-H (apartado 4.3.1.) o que podría reducir el craquelado del silicato de etilo (cuando se combinan) [EUN KYUNG et al., 2008]

4.2.2.2. COORDENADAS COLORIMÉTRICAS Y BRILLO

El mortero sin tratar presenta un valor de brillo bajo ($0,17(\pm 0,07)$), una luminosidad (L^*) alta ($73,75(\pm 1,26)$) y una saturación o croma baja ($C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} = 5,66(\pm 0,25)$), característica de un color grisáceo con una leve tendencia hacia el amarillo, como denota la coordenada b^* ($5,65(\pm 0,25)$).

En la tabla 4.12 se recogen estos valores junto con las variaciones de color total ΔE^* ($\Delta E^* = L^{*2} + a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$) y de brillo (ΔB) de las probetas tras 5 semanas de curado de los tratamientos.

Sobre la percepción de estos cambios en bienes culturales existen distintas clasificaciones que establecen límites de permisividad. Algunos autores [SASSE y SNETHLAGE, 1997; GARCÍA y MÁLAGA, 2012] indican que las variaciones en el color total por debajo del umbral de 5 unidades ($\Delta E^* < 5$) no son visibles al ojo humano. Otros fijan límites inferiores, $\Delta E^* < 3$ [PRIETO et al., 2010] o incluso $\Delta E^* < 2,5$ [MARAVELAKI-KALAITZAKI et al., 2006]. En relación al brillo, cambios por debajo de las 2 unidades no son considerados perceptibles [GARCÍA y MÁLAGA, 2012].

Tabla 4.12. Luminosidad (L^*), coordenadas cromáticas (a^* y b^*), saturación cromática (C^*), diferencia de luminosidad (ΔL^*), de cromaticidad (ΔC^*), de color (ΔE^*). Variación de color total, $\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$ y de brillo, ΔB

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	ΔE^*	ΔB
M8-NS1 + SIL (1:9)	-10,38	0,20	1,57	1,58	10,50±0,29	2,48±0,35
M2-SIL	-4,87	0,10	1,13	1,14	5,03±1,01	0,13±0,05
M7-NS1 + NC (3: 2)	0,99	-0,10	-3,02	-3,01	3,35±0,52	4,48±0,95
M5-SIL + NC (4:1)	-3,14	-0,34	0,22	0,21	3,35±0,20	0,23±0,1
M9-NS1 + SIL (1:1)	-0,26	-0,04	-1,31	-1,30	3,07±0,16	3,93±0,8
M4-SIL + NC (1:4)	0,82	-0,07	-2,03	-2,02	2,32±1,03	0,08±0
M3-NS1	1,68	-0,23	-0,67	-0,68	2,03±0,98	4,48±0,9
M6-NS1 + NC (1:6)	-1,29	-0,05	0,15	0,15	1,42±1,00	0,43±0,2
M1-NC	-1,31	-0,03	0,21	0,21	1,35±0,77	0,33±0,1
M10-NS2	0,76	-0,10	-0,74	-0,74	1,07±0,50	1,68±0,2
	L^*	a^*	b^*	C^*		B
M11-Blanco	73,75±1,26	0,40±0,03	5,65±0,25	5,66±0,25	-	0,17±0,07

La mitad de los productos aplicados originan una leve modificación cromática, no perceptible por el ojo humano atendiendo al umbral de permisividad más exigente $\Delta E^* < 2,5$. Solo los tratamientos con silicato de etilo, además de la mezcla M7 de nanosílice y nanocal (3:2), modifican moderadamente el color del mortero con ΔE^* entre 3-5 unidades, dentro del límite permitido por algunos autores, a excepción del M8- NS1+SIL (1:9) que provoca una variación de color total superior a 10 unidades, al oscurecerlo notablemente ($\Delta L^* = -10,38$).

En la literatura científica se recogen resultados similares de variación de color tras la aplicación de silicato de etilo en materiales pétreos ($\Delta E^* = 2-5$; [SANTAMARÍA et al., 1998; MARAVELAKI-KALAITZAKI et al., 2006; DOMINGO et al., 2008]). Coincidiendo con este estudio, también se han observado notables cambios de color con una mezcla de silicato de etilo y nanosílice ($\Delta E^* = 7,4$; [MILIANI et al., 2007]), si bien no se han registrado variaciones tan destacadas con la aplicación aislada de nanosílice como la determinada por Maravelaki-Kalaitzaki et al. [2006] en calizas ($\Delta E^* = 16$).

Las variaciones en el tono son imperceptibles, las modificaciones en a^* son insignificantes y las de b^* mínimas. Se registra una ligera desviación hacia el amarillo

(+b*) cuando el tratamiento contiene mucho silicato y hacia el azul (-b*) cuando la presencia del silicato es menor, al igual que sucede en la mezcla M7 de nanosílice y nanocal (3:2).

La nanosílice NS1 sola o en combinación (excepto en el tratamiento M6) es el único producto que modifica el brillo significativamente ($\Delta B = 2,48 - 4,48$). NS2 lo hace en menor magnitud pero cerca del límite perceptible ($\Delta B = 1,68$).

4.2.2.3. RESISTENCIAS MECÁNICAS A COMPRESIÓN Y FLEXOTRACCIÓN

La resistencia a compresión del mortero sin tratar es de 37,71 MPa, ligeramente inferior a las prescripciones que se recogen en la normativa UNE-EN 197-1:2000 para un cemento tipo I 42,5 a los 28 días (entre 42,5 y 62,5 MPa), y la resistencia a flexión es de 7,88 MPa (tabla 4.13). La eliminación de áridos finos en la fabricación de las probetas y la dosificación escogida cemento / árido 1:5, diferente a la propuesta por la norma UNE-EN 196-1:2005, justificarían este descenso en la resistencia a compresión. En la tabla 4.13. se muestran estos resultados junto con los obtenidos en las probetas tras la aplicación de los tratamientos.

Tabla 4.13. Resistencia a la compresión y flexotracción (MPa) de las probetas de mortero de cemento con y sin tratamiento

Morteros	COMPRESIÓN (MPa)		FLEXOTRACCIÓN (MPa)
M2 SIL	55,15±4,00	M2	10,72±0,89
M8 NS1 + SIL (1:9)	52,45±3,46	M5	10,65±0,55
M5 SIL + NC (4:1)	51,17±6,62	M8	10,51±0,97
M7 NS1 + NC (3:2)	46,17±3,40	M4	9,79±0,99
M4 SIL + NC (1:4)	45,56±5,62	M7	9,46±0,62
M9 NS1 + SIL (1:1)	44,23±4,29	M1	9,18±0,67
M1 NC	43,11±1,94	M6	8,85±0,96
M10 NS2	41,81±5,21	M9	8,71±0,97
M6 NS1 + NC (1:6)	41,55±4,78	M10	7,95±0,59
M3 NS1	38,71±5,48	M3	7,78±0,26
M11 Blanco	37,71±4,56	M11	7,88±0,78

Las probetas con silicato de etilo (M2) exhiben el más destacado incremento en las resistencias a compresión y flexotracción, seguidas de las impregnadas con mezclas de silicato de etilo, en alta concentración, en combinación con NS1 o NC (M5= SIL+NC (4:1) y M8= NS1+SIL (1:9)). El máximo ascenso en la resistencia a compresión, relacionado con un mayor descenso de la porosidad, es del 46%, y en las mezclas es del 36-39%, dentro de los límites que recomiendan Sasse y Snethlage [1997] (resistencia de la probeta tratada / resistencia de la probeta sin tratar < 1,5). Presentan un aumento moderado de las resistencias las probetas tratadas solo con nanocal o en combinación con menores concentraciones de silicato de etilo o nanosílice: respectivo incremento de la resistencia a compresión del 14 (M1), 21 (M4) y 10% (M6) (tabla 4.14 y figura 4.18). En ensayos realizados sobre morteros de cal y materiales pétreos con tratamientos a base de mezclas de nanocal y silicato de etilo se registra igualmente un aumento superior en su resistencia respecto a la aplicación de solo nanocal, aunque sin alcanzar las mayores resistencias que produce solo el silicato de etilo [KARATASIOS et al., 2009; ZIEGENBALG et al., 2010].

Otras publicaciones sobre la consolidación de morteros de cal con nanocal indican que este producto produce incrementos graduales en sus resistencias mecánicas a medida que se aplican más manos del consolidante [MOREAU et al., 2010].

La nanosílice 1 aislada (M3), en cambio, no es efectiva, no logra incrementar significativamente la resistencia a compresión y no aumenta la determinada a flexotracción del mortero, mientras que la nanosílice 2 (M10) solo es capaz de mejorar la resistencia a compresión, en un 11%, pero no a flexotracción, como sí lo hacen el resto de tratamientos. Estos resultados se relacionan con su escasa profundidad de penetración (apartado 4.2.4), aspecto vinculado a su viscosidad [KIM et al., 2009], que es superior a las de la disolución con nanocal y del silicato de etilo (tabla 3.1). No obstante, cabe destacar que la combinación de nanosílice con una menor proporción de nanocal es capaz de incrementar las resistencias del mortero en torno a un 20% (M7) debido a la reacción puzolánica que se produce entre los compuestos (apartado 4.1). Es sabido que las nanopartículas de SiO₂, usadas como aditivo en la hidratación

del cemento, sí mejoran su resistencia [RICHARD y CHEYREZY, 1994; Ji, 2005; SCRIVENER y KIRKPATRICK, 2008; SOBOLEV et al., 2009; NAJI GIVI et al., 2011], producto de su gran actividad puzolánica al combinarse con hidróxido de calcio.

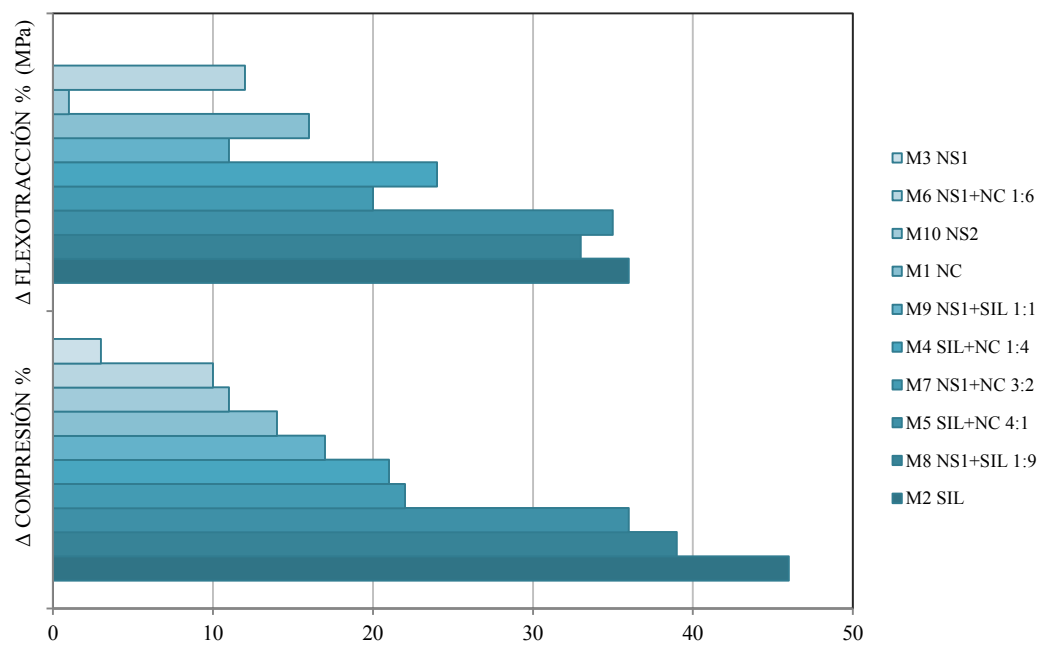


Fig. 4.18. Incremento de las resistencias a compresión y flexotracción de los morteros tras la aplicación de los tratamientos

Tabla 4.14. Incremento de las resistencias a compresión y flexotracción de los morteros tras la aplicación de los tratamientos

	Δ compresión (%)	Δ flexotracción (%)
M2 SIL	46	36
M8 NS1 + SIL (1:9)	39	33
M5 SIL + NC (4:1)	36	35
M7 NS1 + NC (3:2)	22	20
M4 SIL + NC (1:4)	21	24
M9 NS1 + SIL (1:1)	17	11
M1 NC	14	16
M10 NS2	11	1
M6 NS1 + NC (1:6)	10	12
M3 NS1	3	0

4.2.2.4. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIAS ACÚSTICAS (RAS)

Además de las resistencias mecánicas se ha determinado el módulo elástico dinámico de las probetas de mortero de cemento tras la aplicación de los tratamientos como medida de la eficacia de los consolidantes. Las principales ventajas de este ensayo son su carácter no destructivo, que permite su uso en el control y estudio del estado de conservación de un monumento de mortero, y su bajo coste [CASALI et al, 2007].

Tabla 4.15. Módulos de Young longitudinales determinados en dos caras de los morteros tratados y sin tratar con los consolidantes

		E_d (GPa)		ΔE_d (%)	
		Altura	Anchura	Altura	Anchura
M1	NC	35,7 \pm 1,2	36,7 \pm 1,4	13,4	18,2
M2	SIL	36,3 \pm 2,4	36,4 \pm 2,6	15,1	17,2
M3	NS1	34,7 \pm 1,5	33,3 \pm 1,5	10,3	7,4
M4	SIL + NC (1:4)	35,4 \pm 2,5	35,9 \pm 2,1	12,4	15,8
M5	SIL + NC (4:1)	35,5 \pm 1,1	36,1 \pm 2,2	12,6	16,4
M6	NS1 + NC (1:6)	33,8 \pm 2,8	34,3 \pm 3,2	7,3	10,5
M7	NS1 + NC (3:2)	34,0 \pm 2,3	35,1 \pm 2,0	8,0	13,2
M8	NS1 + SIL (1:9)	35,7 \pm 1,4	36,8 \pm 1,1	13,3	18,4
M9	NS1 + SIL (1:1)	34,0 \pm 1,8	34,7 \pm 1,2	7,9	11,8
M10	NS2	32,7 \pm 3,6	32,1 \pm 2,6	3,8	3,3
M11	Blanco	31,5 \pm 0,2	31,0 \pm 1,6	-	-

El módulo de Young o módulo de elasticidad dinámico (E_d) longitudinal de las probetas sin tratar es alto, 31,5-31 GPa (tabla 4.15) comparable al obtenido por Casali et al. [2001] en morteros de cemento Pórtland. Los productos que provocan su mayor incremento (entre 13-18%) son los mismos responsables de los mayores ascensos en las resistencias mecánicas: los que contienen más silicato de etilo en su composición M2, M5 y M8, además de la nanocal (M1) que en el ensayo de resistencias no exhibía tan buenos resultados.

No obstante, los incrementos registrados no son tan destacados como los producidos por el silicato de etilo en morteros de cal o en areniscas, del 80 y 60% respectivamente, encontrados en la bibliografía [MILIANI et al., 2007; TONIOLO et al., 2011].

Los tratamientos que menos modifican la rigidez del material son el NS2 y las combinaciones de NC+NS1 o con presencia de silicato de etilo en menor porcentaje. Cabe destacar, no obstante, el diferente comportamiento de los dos tipos de nanosílice cuando se aplican individualmente, siendo la NS1 la que provoca los mayores ascensos del módulo de elasticidad.

4.2.3. COMPARACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES HÍDRICAS Y FÍSICAS

De acuerdo con los resultados es posible señalar que los tratamientos a base de silicato de etilo solo (M2) o en combinación con bajas concentraciones de nanocal y nanosílice (M5 y M8 respectivamente) son los que provocan el mayor aumento de las resistencias del mortero, el mayor descenso de su porosidad y permeabilidad al vapor de agua y los mayores cambios de color en su superficie. Por el contrario, la aplicación de nanosílice (M3, M10) y nanocal (M1) de forma individual y la mezcla de ambos tratamientos (M6; NS1+NC (1:6)) son los menos efectivos en consolidar el material; menores incrementos de la resistencia a compresión y la porosidad y menores modificaciones del color. Mención aparte merece la mezcla de nanosílice y nanocal 3:2 (M7) que induce un descenso de la porosidad del mortero y un incremento de su resistencia a compresión, ligeramente superior a los provocados por los tratamientos con silicato de etilo en baja proporción (M4 y M9).

En la tabla 4.16 se muestran conjuntamente los descensos de porosidad, absorción de agua a baja presión y permeabilidad al vapor de agua de los morteros provocados por los distintos tratamientos.

Tabla 4.16. Comparación del % de reducción (r^*) de la porosidad, la absorción de agua a baja presión y permeabilidad al vapor de agua (δ) del mortero de cemento tras la aplicación de los tratamientos

Morteros tratados		r^* porosidad (%)	r^* absorción agua a presión (%)	r^* δ (%)
M5	SIL + NC (4:1)	31,5	80,2	63,1
M2	SIL	26,3	40,7	54,2
M8	NS1 + SIL (1:9)	20,1	81,4	55,9
M7	NS1 + NC (3:2)	14,2	-	39,0
M4	SIL + NC (1:4)	13,4	57,6	59,4
M9	NS1 + SIL (1:1)	13,3	76,3	50,0
M3	NS1	9,3	-	44,8
M10	NS2	6,9	2,5	24,3
M6	NS1 + NC (1:6)	6,0	47,5	27,3
M1	NC	2,6	40,7	51,5

El coeficiente de permeabilidad de las muestras tratadas muestra una pobre correlación lineal con respecto de la porosidad total ($R^2 = 0,40$), sin embargo dicha correlación mejora enormemente si se hace respecto a la porosidad menor de $100\ \mu\text{m}$ o entre $100\ \mu\text{m}$ y $0.001\ \mu\text{m}$ figura 4.19. Estos resultados indicarían que la porosidad existente en dicho rango de poros sería la controlante del proceso de difusión a través de la red porosa del mortero; es decir los poros mayores de $100\ \mu\text{m}$ no ofrecerían dificultad al paso del vapor y el coeficiente de difusión aumentaría al hacerlo el volumen de poros en los rangos descritos.

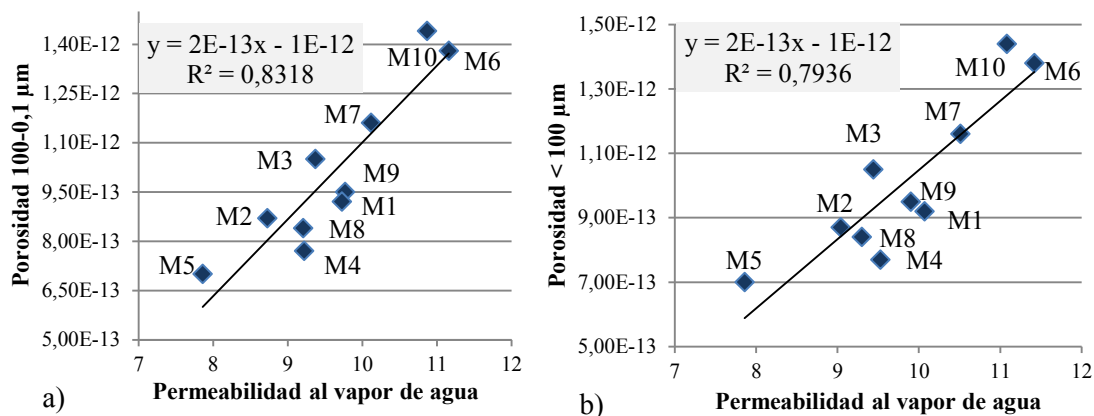


Fig. 4.19. Rectas de regresión que correlacionan los resultados de la permeabilidad al vapor con volumen de poros: a) entre 100-0,1 μm; b) < 100 μm

Aunque los tratamientos M6, M8 y M10 incrementan los poros de radio entre 1 y 0,1 micras, factor vinculado al incremento en la permeabilidad al agua de lluvia [GOTO y ROY, 1981; SHI, 1996] que simula el ensayo de absorción de agua abaja presión (lluvia empujada por un viento de 142,6 km/h), no es posible establecer una relación directa entre ambos parámetros. Muchos modelos y teorías [MESRI y OLSON, 1971; RIEKE y CHILINGARIAN, 1974; NYAME e ILLSTON, 1980; HUGHES, 1985; BÄGEL y ZIVICA, 1997; BENAVENTE, 2006] se han propuesto para correlacionar la permeabilidad al agua con la porosidad, aunque algunos, como el de Katz y Thompson [1986] se han demostrado adecuados para pétreos naturales pero no para uso con morteros de cemento [EL-DIEB y HOOTON, 1994].

Los tratamientos que más incrementan las resistencias a compresión y flexotracción del mortero son los que presentan silicato de etilo solo o en mayor concentración (M2; SIL, M5; SIL+NC (4:1), M8; NS1+SIL (1:9)), al contrario sucede con los tratamientos con nanosílice (M3; NS1 y M10; NS2) que no aumentan las resistencias a flexotracción y provocan un ligero ascenso a compresión.

También se observa una correlación general entre los valores de resistencia a flexotracción y los módulos de elasticidad dinámicos (figura 4.20). Las muestras tratadas presentan módulos elásticos mayores que la muestra patrón y, en general, el módulo elástico aumenta al hacerlo la resistencia a flexotracción. La adición de NS1 al silicato de etilo (M8), solo incrementa el módulo de elasticidad medido en anchura respecto a este último producto (M2), a diferencia de otros estudios [MILIANI et al., 2007] donde también se registra un ligero incremento en las resistencias a flexotracción.

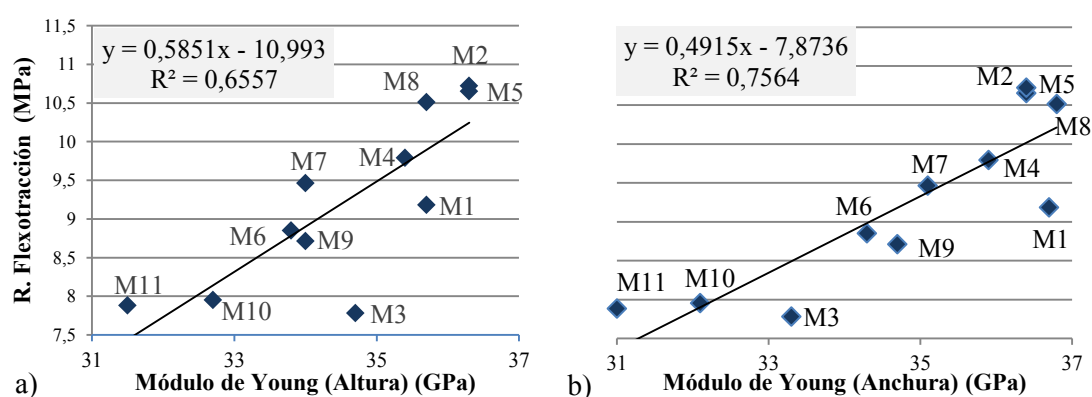


Fig. 4.20. Rectas de regresión que correlacionan los resultados de la RAS (GPa) y la resistencia a flexotracción (MPa)

En general, se observa un incremento de la resistencia a compresión del mortero a medida que disminuye la porosidad por la aplicación de los tratamientos (figura 4.21). Sin embargo, M2 y M8 presentan aumentos en las resistencias mecánicas superiores respecto a M5 (registro con menor porosidad media). Del mismo modo, pero con menor intensidad, actúa el tratamiento con nanocal solo (M1) o en combinación en mayor concentración: con silicato de etilo (M4) o nanosílice (M6). Se observa el efecto contrario en M3 (NS1), debido a su escasa capacidad de penetración (apartado 4.2.4).

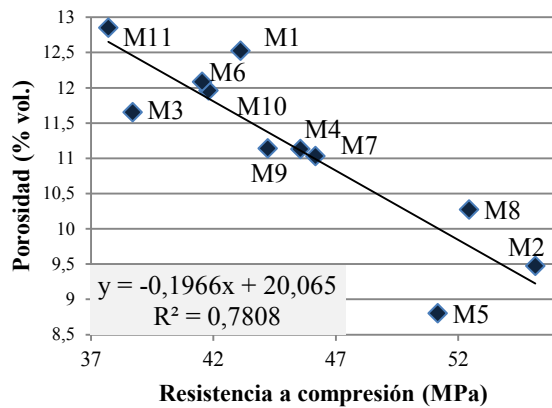


Fig. 4.21. Recta de regresión que relaciona los resultados de la resistencia a compresión (MPa) con la porosidad de las probetas con y sin tratamiento (M1-11)

En la figura 4.21 se aprecia una correlación lineal entre el valor de porosidad y resistencia a la compresión, mayor que con el resto de propiedades estudiadas. El coeficiente de correlación ($R^2 = 0,78$) indica que existe un mejor ajuste de la recta a la nube de puntos.

4.2.4. PROFUNDIDAD DE PENETRACIÓN (SEM-EDX)

La microscopia electrónica de barrido es uno de los métodos tradicionales para determinar la profundidad de penetración de tratamientos consolidantes [CADOT-LEROUX et al., 2000; MARAVELAKI-KALAITZAKI et al., 2008]. En este estudio se ha examinado su distribución espacial a través de imágenes obtenidas mediante electrones retrodispersados (back-scattering, BSE) integradas con mapas EDX con Ca y/o Si como elementos trazadores (figura 4.22).

De todos los tratamientos solo el más viscoso (tabla 3.1), la nanosílice (NS1) (figura 4.22 c), permanece claramente en la superficie sin penetrar en la matriz porosa del mortero, razón que explicaría su nulo impacto en el incremento de la resistencia del material. La nanocal y el silicato de etilo, en cambio, sí parece que penetran en el sustrato, al no distinguirse la acumulación preferente en la superficie de Ca o Si respectivamente (figura 4.22 b, d, e). (De forma anecdótica se detectan áreas de la superficie (poros) donde se ha acumulado un exceso de silicato de etilo (figura 4.22 e, f)).

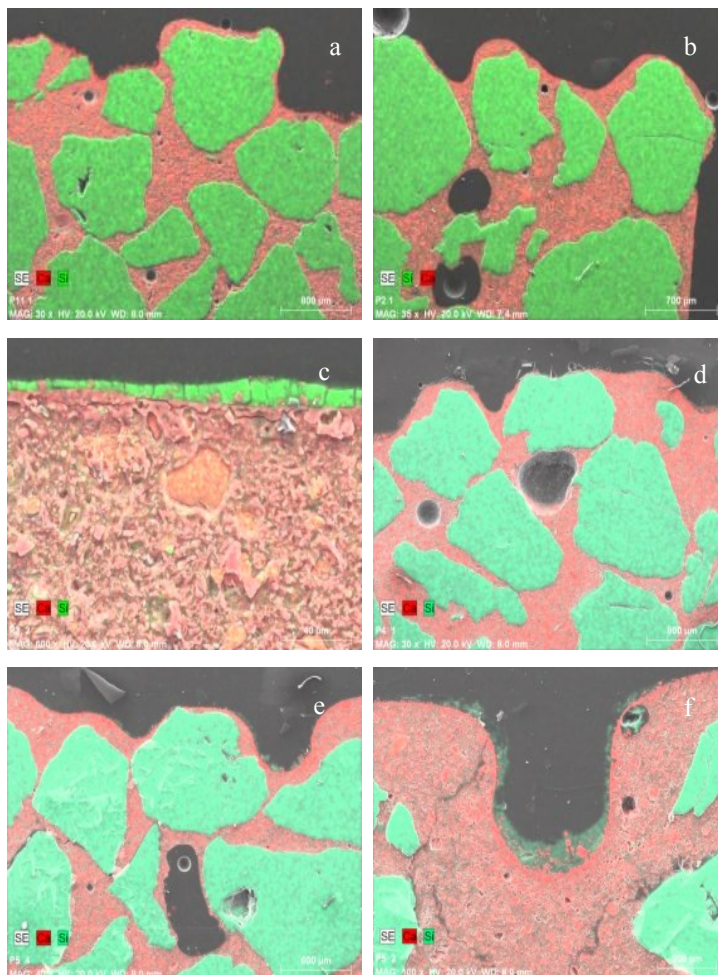
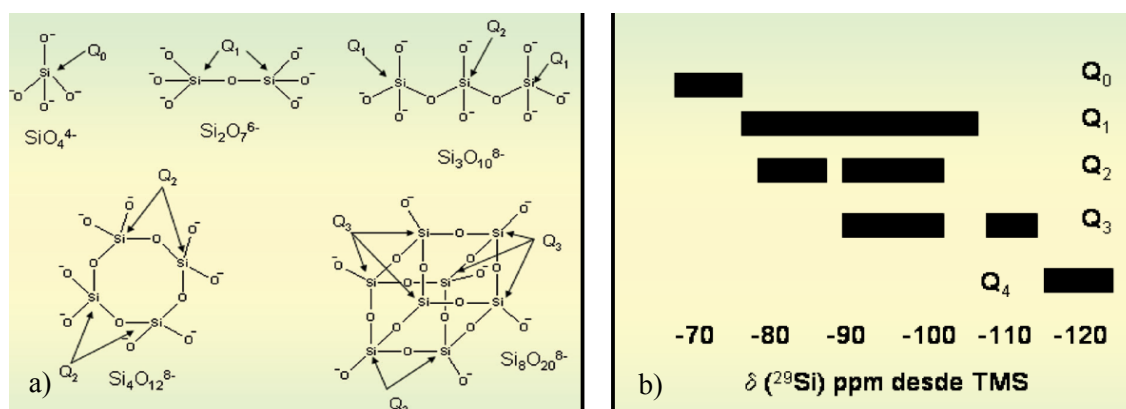


Fig. 4.22. “Mapping” elemental (Ca, Si) en la superficie del mortero: a) sin impregnar (M11) e impregnada con los distintos consolidantes: b) silicato de etilo (T2); c) nanosílice 1 (T3); d) silicato de etilo + nanocal 1/4 (T4) y (e,f) silicato de etilo + nanocal 4/1 (T5)

Dadas las variables relaciones Ca/Si en la matriz cementante producto de la convivencia de partículas del clínker con distinto grado de hidratación, no ha sido posible definir un gradiente de Si y/o Ca en profundidad como medida alternativa para determinar la profundidad de penetración que alcanzan los tratamientos a base de silicato de etilo y nanocal, si bien en la literatura se ha comprobado como ambos productos, a diferencia de la nanosílice, tienen buena capacidad de penetración en materiales pétreos, morteros y ladrillos [D'ARMADA y HIRST, 2012; FRANZONI et al., 2013].

4.3. INTERACCIÓN QUÍMICA PASTA DE CEMENTO-TRATAMIENTOS

Las estructuras y la evolución de los silicatos del cemento durante la hidratación del mismo se pueden estudiar a partir de los espectros de ^{29}Si MAS NMR, ya que la posición de las bandas de los núcleos de Si se modifican si su entorno también lo hace (figura 4.23 a, b). Así, el Si de los silicatos anhidros del cemento está aislado, es decir, en forma monomérica, rodeado de 4 oxígenos que se unen al Ca pero no a otro Si. En la hidratación de dichos silicatos se produce gel C-S-H y los tetraedros SiO_4 están en forma dimérica, compartiendo un oxígeno con otro silicio, o formando cadenas lineales más largas, compartiendo dos oxígenos con tetraedros de silicato adyacentes (figura 4.23 c). Para describir el grado de condensación de los silicatos se utiliza la notación “ Q^n ” donde Q significa SiO_4 y n el número de oxígenos compartidos con otro Si. Así, los monómeros serán Q^0 , los dímeros o final de cadena Q^1 , los situados en posiciones intermedias en una cadena serán Q^2 , en una estructura plana Q^3 y los que tienen estructura tridimensional Q^4 . Estos dos últimos entornos tetraédricos no están presentes en el cemento pero sí en áridos (filosilicatos (Q^3), cuarzo y feldespatos (Q^4)). En la figura 4.23 [ESCUDERO, 2004] se muestran los rangos de desplazamiento químico en que aparecen las resonancias del núcleo de Si en función de los distintos entornos en los que se encuentre.



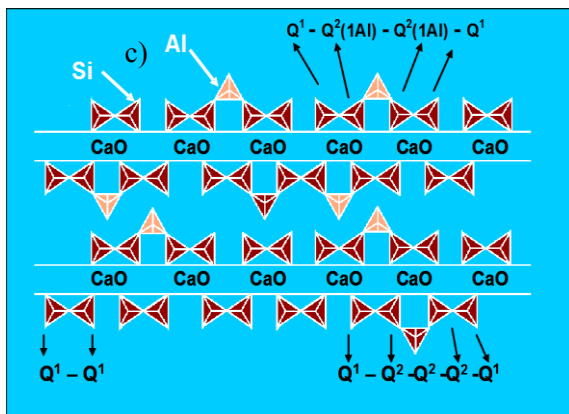


Fig. 4.23. a) Modos de condensación de tetraedros de SiO_4^{4-} ; b) desplazamiento químico de núcleos de ^{29}Si en función del grado de condensación de los tetraedros [ESCUDERO, 2004]; (*página anterior*); c) estructura esquemática del gel C-S-H y sus tipos de unidades tetraédricas [FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ y PALOMO, 2010]

Los principios activos de los productos comerciales seleccionados para el estudio pueden reaccionar con la pasta de cemento y/o el CO_2 atmosférico, produciendo así la consolidación del sustrato. A su vez, la polimerización de tratamientos con TEOS puede verse alterada en un medio básico como el de la solución de los poros de este sustrato o por reacciones con los grupos silanoles del gel C-S-H y los iones Ca^{2+} disueltos.

Se han estudiado estas posibles interacciones químicas entre los tratamientos y la pasta de cemento hidratada para poder conocer los procesos de consolidación. Estos estudios se llevaron a cabo aplicando los tratamientos sobre pastas de cemento hidratada, en lugar de hacerlo sobre morteros a fin de evitar la interferencia de la señal del cuarzo procedente del árido en los análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR) y resonancia magnética de núcleos de Si ($^{29}\text{Si}/^1\text{H}$ CP/MAS NMR).

4.3.1. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) Y RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (^{29}Si NMR Y $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ MAS NMR)

Para el análisis de la interacción pasta de cemento-tratamiento se impregnó la pasta de cemento triturada tras el curado inicial (28 días) con los distintos tratamientos en una (A y C) y dos manos (B y D) con las dosificaciones recogidas en el apartado 3.2.4. Las muestras con y sin tratamiento se conservaron a continuación durante 3 semanas a $21(\pm 2)^\circ\text{C}$ y dos humedades relativas; A y B a $45(\pm 5)\%$; C y D a $90(\pm 5)\%$, tras lo que se caracterizaron con FTIR, ^{29}Si MAS NMR y $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ CP/MAS NMR.

Pastas sin tratamiento:

Tal y como se muestra en la figura 4.24 y en la tabla 4.17, los espectros FTIR de las pastas conservadas a distintas humedades relativas son similares. Se observa la banda de tensión O-H a 3635 cm^{-1} , de la portlandita; las de tensión O-H y deformación H-O-H del agua respectivamente a 3436 y 1628 cm^{-1} ; las bandas de tensión C-O de la calcita a 1428 cm^{-1} y 873 cm^{-1} , así como su deformación fuera del plano hacia 711 cm^{-1} . La banda hacia 1117 cm^{-1} , es característica de la tensión asimétrica S-O de sulfatos y la de 986 cm^{-1} de la tensión Si-O en el gel C-S-H. Destaca la mayor carbonatación y la menor intensidad de la banda de sulfatos en el espectro de la muestra curada en seco.

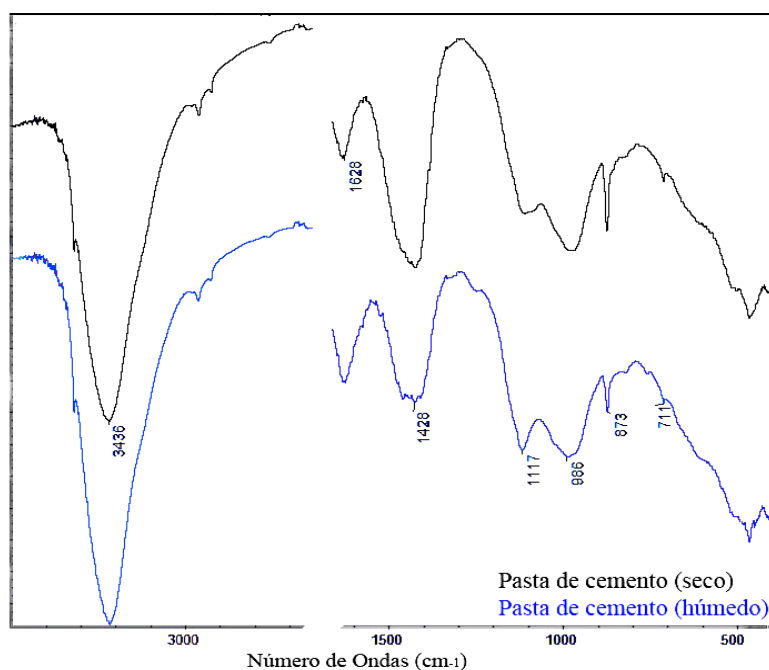


Fig. 4.24. Espectro FTIR de las pastas sin tratamiento, conservadas en ambiente húmedo y seco

Tabla 4.17. Asignación de bandas del espectro infrarrojo para la pasta de cemento conservada en ambiente húmedo y seco

Asignación y número de onda (cm^{-1}) de las pastas de cemento Pórtland		
Pastas de cemento	Grupo funcional	Refs.
3643	ν_s O-H ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	HANNA et al., 1995
3435	ν O-H (H_2O)	SÓCRATES, 2001
1628	γ H-O-H	BARBARO et al., 1997
1428	ν_a C-O	HANNA et al., 1995
1300-1100	ν_a S-O	VARAS et al., 2005
1117	ν_a S-O	HUGHES et al., 1995
986	ν_a Si-O (gel C-S-H)	LEI et al., 2011
873	γ C-O	STEPKOWSKA et al., 2004
750	Al-O	SILVA et al., 2002
711	δ C-O	LEE et al., 2001
457-600	δ O-Si-O	HANNA y SU, 1964

Pastas tratadas:

A continuación se muestra la interacción química analizada con el FTIR de los tratamientos con la pasta de cemento Pórtland curadas en ambiente húmedo y seco durante 3 meses en distintos ambientes, comparadas con la pasta sin tratar y entre ellas.

P1- NC

Los espectros FTIR de las pastas de cemento tratadas con nanocal (pasta P1), ya sean curadas en húmedo (figura 4.25 a) o en seco (figura 4.25 b), se diferencian de las de las pastas sin tratar, fundamentalmente y como cabía esperar, en la intensidad de la banda de absorción de ν_1 O-H hacia 3640 cm^{-1} de la portlandita, más intensa en las pastas tratadas que en las que no lo están. En ambos casos están carbonatadas, dada la intensidad de las bandas hacia $1420\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$, 875 cm^{-1} y 711 cm^{-1} debidas a vibraciones C-O de tensión, C-O ν_3 , C-O ν_2 y δ C-O, respectivamente (tabla 4.18).

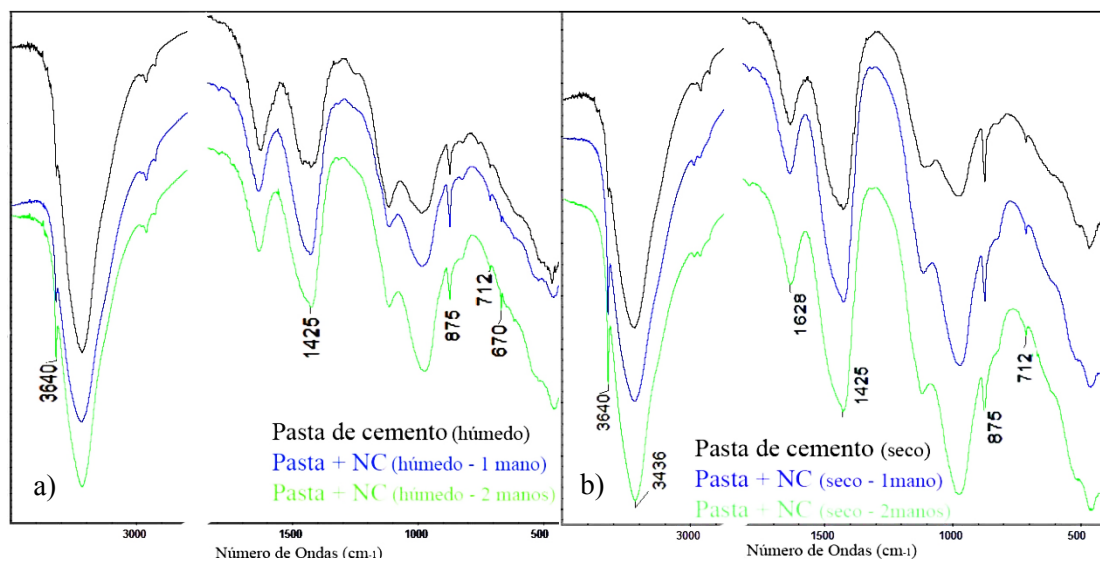


Fig. 4.25. Espectro FTIR de las pastas tratadas con NC curados en ambientes: a) húmedo; b) seco

Tabla 4.18. Asignación de bandas del espectro infrarrojo para P1 con dos manos curadas en ambiente húmedo y seco

Asignación y número de onda (cm ⁻¹) de pastas tratadas con NC			
Curado en húmedo	Curado en seco	Grupo funcional	Refs.
3643	3643	ν_a O-H ($Ca(OH)_2$)	HANNA et al., 1995
3435	3435	ν O-H (H_2O)	SÓCRATES, 2001
1628	1628	γ H-O-H	BARBARO et al., 1997
1428	1428	ν_a C-O	HANNA et al., 1995
1117	1117	ν_a S-O	HUGHES et al., 1995
986	986	ν_a Si-O (gel C-S-H)	LEI et al., 2011
873	873	γ C-O	STEPKOWSKA et al., 2004
711	711	δ C-O	LEE et al., 2001
670	-	δ Si-O	STEPKOWSKA et al., 2004
		δ C-O	FERNÁNDEZ-CARRASCO y VÁZQUEZ, 1996

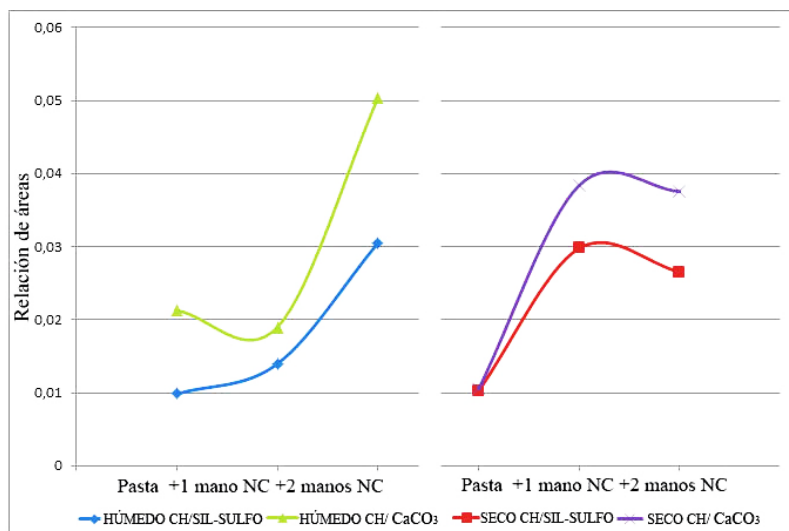


Fig. 4.26. Relación de áreas entre compuestos de las pastas tratadas con nanopartículas de hidróxido de calcio (NC) y sin tratar

Dado que este tratamiento T1 no contiene silicatos, los espectros de las pastas tras su aplicación deberían únicamente modificarse en lo relativo a la intensidad de las bandas de portlandita. Sin embargo, la portlandita es fácilmente carbonatable y la comparación entre los distintos espectros se hace complicada. Si medimos las áreas de las bandas ν_1 O-H de la portlandita y las dividimos por las áreas ν_3 C-O de los carbonatos y por las de ν_3 Si-O y S-O, la banda solapada de silicatos y sulfatos de los espectros de las pastas de cemento, podríamos conocer la influencia de la HR del curado en la evolución de las pastas. En la figura 4.26, observamos que las pastas antes de ser tratadas tenían una la relación portlandita/silicosulfatos similar, y que, como cabía esperar, esta aumenta con los tratamientos tanto en seco como en húmedo. Tras la aplicación de una mano de tratamiento las muestras curadas en seco contienen mayor cantidad de portlandita y se carbonatan menos que las curadas en húmedo, cuya relación de áreas de las bandas seleccionadas CH/Carbonatos disminuye. Tras la aplicación de dos manos, la cantidad de portlandita es algo superior en las muestras tratadas en húmedo, si bien las tratadas en seco están más carbonatadas.

P2- SIL

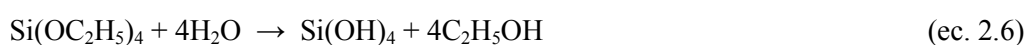
El silicato de etilo tras su hidrólisis podría, en principio, reaccionar con la portlandita, con el gel C-S-H de la pasta y finalmente los monómeros podrían polimerizar entre sí dando lugar a estructuras de SiO₂ tridimensionales, tal y como se describió en el apartado 4.1.

Interacción TEOS - Portlandita

Moropoulou et al. [2003] identificaron morfológicamente, a través de microscopía electrónica (TEM), gel C-S-H como producto de reacción de una disolución saturada de portlandita a la que se añaden cantidades variables de TEOS, sin embargo, los autores no analizan ni caracterizan estructuralmente dicho producto.

A fin de conocer el tipo de estructura que se produciría al reaccionar TEOS con la portlandita se prepararon mezclas de ambos materiales que se curaron a 21°C y humedad relativa del 95% durante 45 días y se caracterizaron por FTIR y ²⁹Si MAS NMR.

En la figura 4.27 se muestran los espectros FTIR del tratamiento TEOS curado durante 45 días a 21°C y HR > 95% y de la mezcla del tratamiento con portlandita curada en las mismas condiciones. Durante el proceso de curado del tratamiento TEOS se evapora el disolvente y, en contacto con la humedad ambiente, se hidroliza el silicato de acuerdo con la ecuación 2.6 y polimeriza de acuerdo a la ecuación 2.7, de tal manera que tras evaporarse el etanol desaparecen de los espectros las bandas de CH₃ y CH₂ de los grupos etoxi del silicato de etilo.



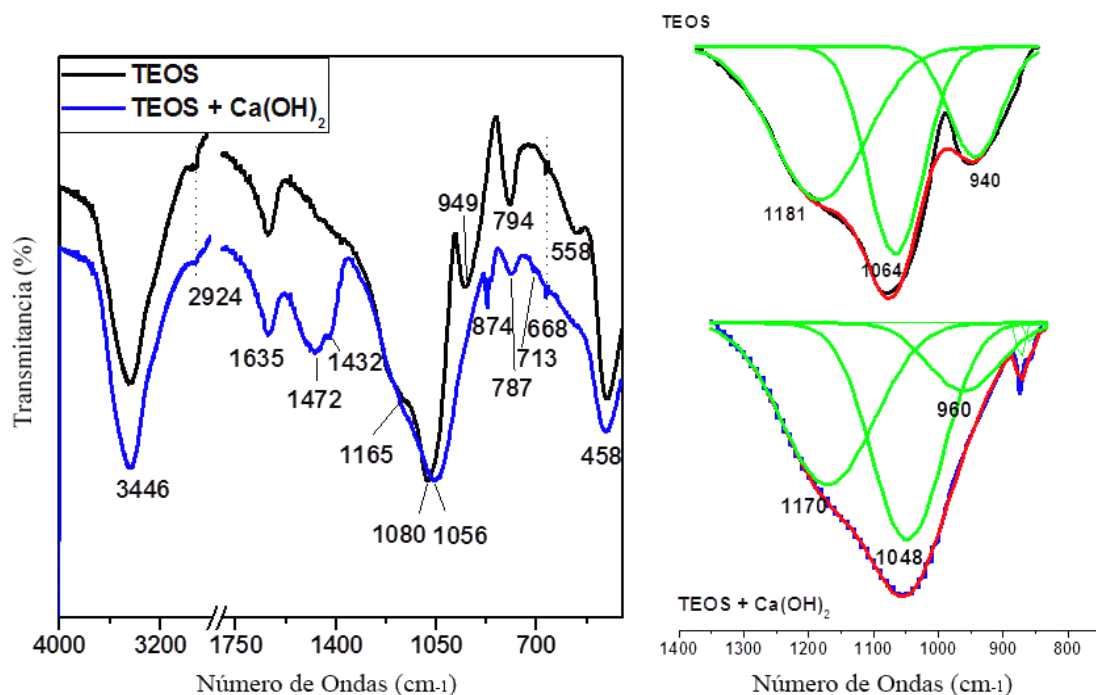


Fig. 4.27. Espectros infrarrojos del TEOS (T2) reticulado y de la mezcla TEOS + portlandita. A la derecha, espectros deconvolucionados entre aproximadamente 1400 y 800 cm^{-1}

En el espectro FTIR se observan bandas debidas a vibraciones de tensión O-H y deformación H-O-H del agua, hacia 3446 y 1635 cm^{-1} respectivamente; la banda hacia 1080 cm^{-1} con hombro en torno a 1165 cm^{-1} es asignable a vibraciones de tensión Si-O del gel de sílice, así como la banda hacia 794 cm^{-1} (asimétrica (ν_3) y simétrica (ν_1) respectivamente); hacia 458 cm^{-1} se localiza la señal de vibración de deformación (ν_4) O-Si-O. La banda hacia 949 cm^{-1} se interpreta fundamentalmente como debida a vibraciones de tensión Si-O de grupos silanol residuales [RUBIO et al., 1998].

Comparando los espectros del TEOS con el de TEOS + portlandita curados ambos a HR > 95% observamos en este último, además del desplazamiento de 24 cm^{-1} , un ensanchamiento de la banda ν_3 Si-O hacia la zona de menor número de onda y la ausencia de la banda hacia 949 cm^{-1} de los grupos silanoles. Dicha banda en el gel C-S-H de los cementos es ancha, se sitúa hacia (alrededor de) 970 cm^{-1} , y tanto su perfil como su posición dependen de la estructura del gel. Yu et al. [1999] estudian geles sintéticos y establecen que la banda se desplaza hacia mayores números de onda conforme su relación Ca/Si disminuye, al aumentar la polimerización de la cadena y el número de unidades Q^2 en la misma [CONG y KIRKPATRICK, 1996]. García-Lodeiro et al. [2008] relacionan la posición de la banda con el pH del medio y la sitúan a $\approx 1041\text{ cm}^{-1}$ en geles obtenidos a $\text{pH} < 11$. Sáez del Bosque et al. [2014] estudian el perfil de la banda en geles obtenidos de la hidratación de C_3S a 25, 40 y 65°C y concluyen que el incremento de temperatura promueve la formación de geles altamente polimerizados con estructura tipo Jenita, lo que implica el ensanchamiento de la banda hacia mayores números de onda y el incremento de la intensidad del hombro hacia 1076 cm^{-1} en la banda principal de los espectros FTIR.

Deconvolucionando la banda principal de este espectro (figura 4.28 y tabla 4.19) encontramos 3 bandas, una de las cuales, hacia 960 cm^{-1} , se corresponde con la banda característica de vibraciones de tensión asimétrica Si-O del gel C-S-H y otras dos más anchas que podrían corresponder a geles pobres en Ca solapadas con las de sílice amorfa.

Tabla 4.19. Porcentaje de las áreas de cada uno de las componentes de los espectros infrarrojos del TEOS reticulado, de la mezcla TEOS + portlandita, de la pasta de cemento tratada con TEOS y sin tratar (muestras curadas en cámara húmeda), entre aproximadamente 1400 y 800 cm^{-1}

Muestra	Frecuencia (cm^{-1}) / Área(%)			
TEOS	940	1064	1181	
áreas	18	37	45	
TEOS + Ca(OH)₂	960	1048	1170	
áreas	14	44	42	
Pasta de cemento	999		1127	
áreas	60		40	
Pasta de cemento + TEOS	976	1054	1120	1160
áreas	41	27	16	16

El espectro ^{29}Si MAS NMR del TEOS curado a 21°C y > 95% de HR durante 45 días (figura 4.28), presenta 2 bandas intensas centradas en -102 y -111 ppm características de Si en configuraciones Q^3 y Q^4 respectivamente, que corresponden a las unidades de Si en planos y en estructuras tridimensionales [PÉREZ-MORENO et al., 1998]. La presencia de unidades Si en configuración Q^3 indica que, en las condiciones de curado mencionadas, la polimerización no ha concluido, tal y como se observaba por FTIR.

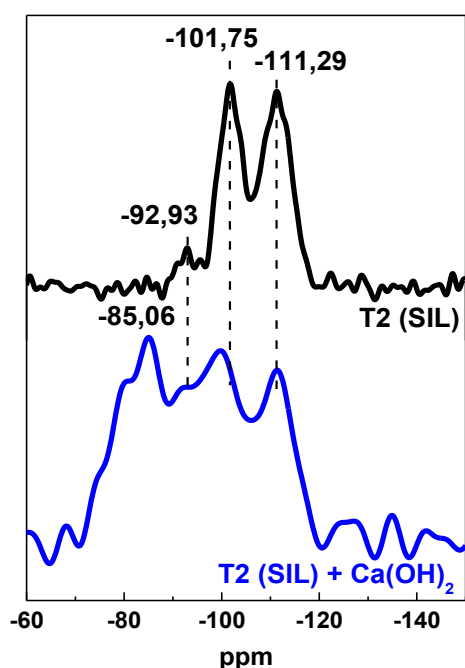


Fig. 4.28. Espectro ^{29}Si MAS NMR del TEOS solo (T2) y mezclado con portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) tras 45 días de curado a 95% HR y 21°C

La existencia de interacción entre el TEOS (T2) y la portlandita es también evidente a través de los espectros de resonancia de ^{29}Si MAS NMR (figura 4.28) al observarse una señal intensa hacia -85 ppm con un hombro hacia -79 ppm en el espectro de la mezcla, atribuidos respectivamente a unidades Q^2 y Q^1 de Si en las cadenas del gel C-S-H [BARNES et al., 1985], junto a las señales Q^3 (\approx -100 ppm) y Q^4 (\approx -111 ppm), características del consolidante polimerizado.

De acuerdo con los resultados de ^{29}Si MAS NMR mostrados, la presencia de portlandita modifica de modo importante la polimerización del TEOS, y la reacción de ambos compuestos da lugar a la formación de gel C-S-H. El perfil del espectro del producto de reacción de la portlandita con TEOS (figura 4.28) es similar al mostrado por geles C-S-H sintéticos con relación $\text{Ca/Si} \approx 0.4\text{-}0.6$ lo que sugiere la formación de dicho gel [YU et al., 1999; GARCÍA-LODEIRO et al., 2008; 2012].

Interacción TEOS - pasta de cemento hidratada

Para el análisis de la interacción pasta de cemento-tratamiento se impregnó la pasta de cemento triturada tras el curado inicial (28 días). Las muestras con y sin tratamiento se curaron a continuación a $21(\pm 2)^\circ\text{C}$ y humedad relativa del $90(\pm 5)\%$ durante 3 semanas, tras lo que se caracterizaron por FTIR (figura 4.29) y ^{29}Si MAS NMR (figura 4.30).

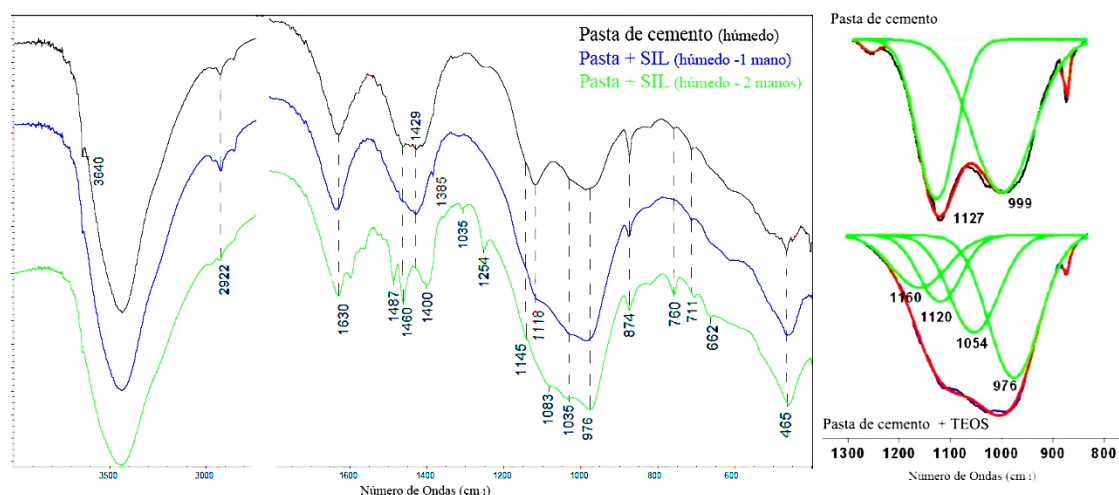


Fig. 4.29. Espectro FTIR de la pasta de cemento sin (control-P11) y con TEOS (P2), curadas en cámara húmeda. A la derecha, espectros deconvolucionados entre aproximadamente 1300 y 800 cm^{-1}

La intensidad de las bandas O-H de la portlandita (3640 cm^{-1}) es inferior en el espectro de las pastas tratadas que en el de control (figura 4.29). La señal en la región del espectro, característica de las vibraciones Si-O ν_3 del silicato atribuidas al gel C-S-H se intensificó y amplió a longitudes de onda superiores, superponiéndose con las vibraciones del sulfoaluminato S-O ν_3 .

La intensidad relativa de las bandas ν_3 Si-O / ν_3 S-O del espectro de la pasta patrón se ve muy incrementada en el espectro de la muestra tratada (figura 4.29) y a su vez la deconvolución indica la presencia de una intensa banda a 1054 cm^{-1} solapada con otra de 976 cm^{-1} que se podrían deber, respectivamente, a gel C-S-H producido por la reacción de TEOS con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y a gel C-S-H producido en la hidratación de los silicatos del cemento.

Por otra parte, los grupos silanol del silicato de etilo hidrolizado podrían también reaccionar con grupos silanol Q¹ (Si) diméricos o final de cadena del gel C-S-

H de la pasta de cemento hidratada y aumentar la longitud de la cadena [CARMONA-QUIROGA et al., 2010].

El espectro ^{29}Si MAS NMR de la pasta sin tratar (figura 4.30) presenta bandas del Si de los silicatos en diferentes entornos: SiO_4 monómeros Q^0 (bandas en -67.3 ppm a -76.7 ppm) asociadas con alita y belita del cemento anhidro; Q^1 , correspondientes dímeros o tetraedros SiO_4 de final de cadena del gel C-S-H (señal en ≈ -79); y Q^2 , grupos SiO_4 unidos a dos SiO_4 adyacentes en la cadena del gel C-S-H (≈ -85 ppm) y $Q^2(1\text{Al})$, grupos SiO_4 de mitad de cadena del gel C-S-H, en los que uno de los tetraedros adyacentes es SiO_4 y el otro AlO_4 (banda solapada hacia -81 ppm) [BARNES et al., 1985; RICHARDSON, 1999].

La deconvolución del espectro requiere además, para un correcto ajuste del perfil de la curva, la introducción de una componente hacia -82.8 ppm, que se podría interpretar como debida a silicios en posición puente (unidades $Q^2(\text{L})$) [GARCÍA-LODEIRO et al., 2012].

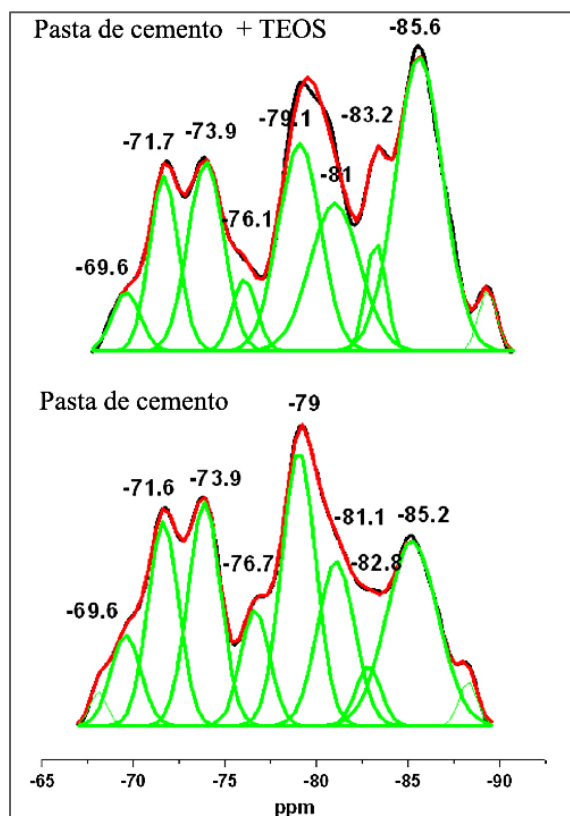


Fig. 4.30. Espectros ^{29}Si MAS NMR de la pasta de cemento hidratada sin (control) y con TEOS, curadas ambas en cámara húmeda

La pasta de cemento a la que se aplicó el tratamiento TEOS, presenta un espectro ^{29}Si MAS NMR con las mismas bandas que el espectro de la pasta control previamente descrito, pero su perfil está profundamente modificado, sobre todo en la zona correspondiente al Si del gel C-S-H. Así, se observa un ensanchamiento significativo de la banda que solapa las señales debidas a Si Q^1 (≈ -79 ppm) y Si Q^2 (1Al) (≈ -81 ppm); también destaca el fuerte incremento de la intensidad de las bandas generadas por Si Q^2 (≈ -85 ppm) y Si Q^2 (L) (≈ -83 ppm).

Mencionar que no se observan bandas hacia -90, -100, -110 ppm lo que indica que el silicato de etilo hidrolizado, no llega a polimerizar produciendo unidades Q^3 (Si) (estructura planas) o Q^4 (Si) (estructuras tridimensionales).

La deconvolución de los espectros (tabla 4.20) indica una disminución de unidades Q^0 en las pastas tratadas debido al Si aportado por el TEOS. A su vez el ensanchamiento previamente descrito de la banda que solapa las señales debidas a Si Q^1 y Si Q^2 (1Al) se debe fundamentalmente a la disminución de unidades Q^1 mientras que las Q^2 (1Al) no varían sensiblemente, lo que indica un consumo de especies diméricas por interacción del gel C-S-H con el TEOS. También se observa un notable incremento de la banda hacia -83 ppm. Dicha banda es detectada en geles con relación Ca/Si bajas (≈ 0.66) [FAUCON et al., 1997], mientras que otros investigadores [CONG y KIRKPATRICK, 1996; CHEN et al., 2004] no la relacionan con la composición del gel.

Tabla 4.20. Porcentaje de las señales los espectros de ^{29}Si MAS NMR y longitud media de las cadenas (LMC) del gel C-S-H de la pasta de cemento tratada con TEOS y sin tratar

	Sin tratar δ (ppm)	Área %	Tratada δ (ppm)	Área %	C-S-H señales	Sin tratar %	Tratada %
Q^0	-69.6	5.8	-69.6	3.5	Q^1	42.57	26.95
Q^0	-71.6	13.6	-71.7	10.7	Q^1 (1Al)	20.28	22.97
Q^0	-73.9	16	-73.9	14	Q^2 (L)	4.95	6.48
Q^0			-76.1	3.7	Q^2	32.20	43.59
Q^1 (C-S-H)	-76.7	7.3					
Q^1 (C-S-H)	-79	20.2	-79.1	18.3	LMC	5.17	8.27
Q^2 (1 Al) (C-S-H)	-81.1	13.1	-81	15.6			
Q^2 (L) (C-S-H)	-82.8	3.2	-83.2	4.4			
Q^2 (C-S-H)	-85.2	20.8	-85.6	29.6			

Recientemente, García Lodeiro et al. [2012] concluyen que dicha banda corresponde a Si hidroxilados localizados en tetraedros puente de la cadena del gel C-S-H (Q^2 (L)) y que a través de ^{29}Si MAS NMR se pueden diferenciar del resto de los Si Q^2 en geles con $\text{LMC} > 8$ y relaciones $\text{Ca/Si} < 1$. La figura 4.31 muestra los espectros $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ CP MAS NMR de la pasta de cemento hidratada sin tratar y la P2, ambas curadas en húmedo; en ellos se detectan los Si asociados a grupos OH y se observa como en la pasta tratada hay un incremento importante de los grupos silanoles asociados a los tetraedros puente, por lo que se interpreta como Si Q^2 (L) y es debida a la interacción del TEOS con el gel C-S-H original.

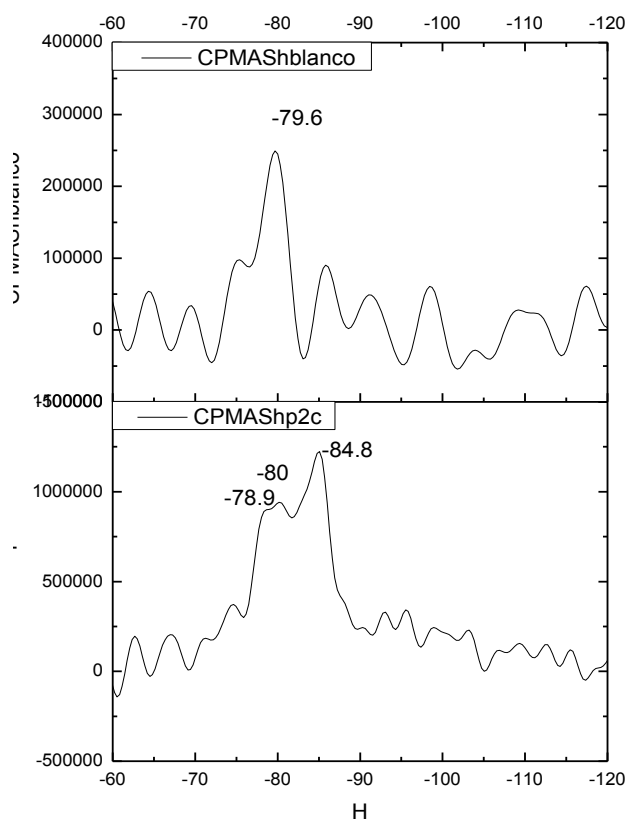


Fig. 4.31. Espectros $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ CP MAS NMR de la pasta de cemento hidratada sin (control) y con TEOS, curadas ambas en cámara húmeda

Los incrementos de las unidades debidas a Si Q^2 y $\text{Si Q}^2(\text{L})$ que fueron de ≈ 35 y 30% respectivamente, se traducen en un aumento de la longitud media de la cadena del gel C-S-H en presencia del consolidante, de 5.17 a 8.27, calculadas estas, de acuerdo con las ecuaciones propuestas por Richardson [2004].

Se concluye pues, que el gel C-S-H de la pasta tratada con TEOS presenta una $\text{LMC} = 8.27$, es decir, 3 eslabones más que en la pasta sin tratamiento, lo que, junto con la disminución relativa de las bandas debidas a grupos Si Q^1 indica una fuerte interacción química del TEOS y el gel C-S-H.

En la figura 4.32 se muestran los espectros FTIR de las pastas a las que se les ha aplicado una mano (A y C) o dos manos (B y D) del tratamiento P2, y se han curado en ambiente húmedo o seco. En estos espectros apenas se observa la banda ν_1 O-H de la portlandita de la pasta de cemento, lo que indica que esta ha reaccionado con el TEOS, tal y como se ha descrito anteriormente. En la muestra con dos manos de tratamiento y curada en seco, se aprecian las bandas de tensión C-H del CH_3 y del CH_2 del TEOS, lo que indica que en este ambiente no hay humedad suficiente y que en el tiempo del ensayo el TEOS no se ha hidrolizado completamente. Esto se confirma analizando las bandas más intensas en la zona de $1200\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ de los mencionados espectros. En las muestras curadas en seco aparecen a mayores números de ondas ($\approx 1080\text{ cm}^{-1}$) las bandas ν_3 Si-O del TEOS parcialmente hidrolizado y polimerizado, solapados con las del gel C-S-H (971 cm^{-1}), mientras que en los de las muestras curadas en ambiente húmedo la forma de la banda más intensa es similar a la mostrada en la figura 4.32; está a menor número de onda (971 cm^{-1}) y se interpreta como bandas ν_3 Si-O del gel C-S-H.

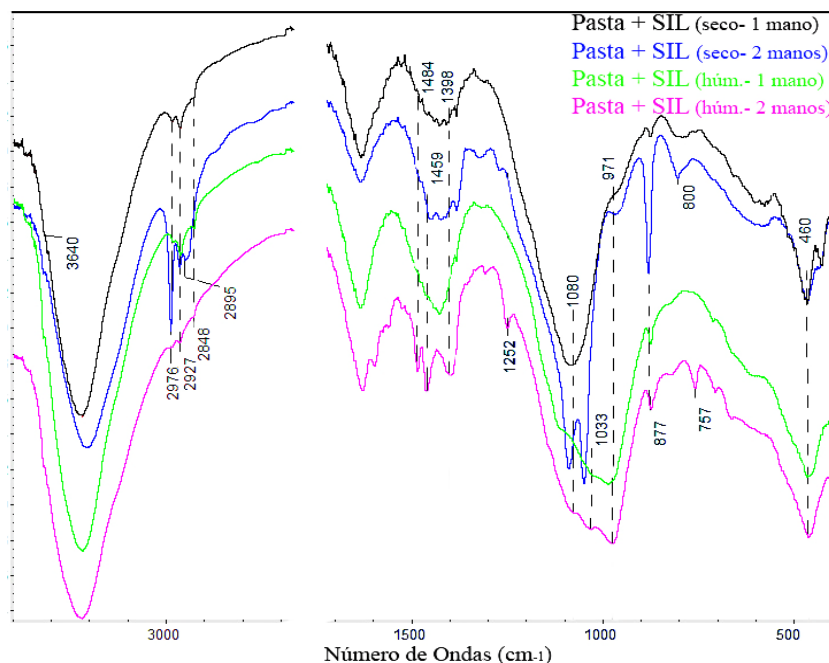


Fig. 4.32.

Comparación de los espectros FTIR de las pastas tratadas con silicato de etilo y curadas en ambiente seco y húmedo

Tabla 4.21. Asignación de bandas del espectro infrarrojo para P2 con dos manos curadas en ambiente húmedo y seco

Asignación y número de onda (cm ⁻¹) de pastas tratadas con TEOS (SIL)			
Curado en húmedo	Curado en seco	Grupo funcional	Refs.
3643	3643	ν_a O-H ($Ca(OH)_2$)	HANNA et al., 1995
3435	3435	ν O-H (H_2O)	SÓCRATES, 2001
-	2895	ν_s O-CH ₃ , C-H	SÓCRATES, 2001
1628	1628	γ H-O-H	BARBARO et al., 1997
1484	-	δ CH ₂	COATES, 2000
-	-	γ CH ₃	SÓCRATES, 2001
-	1428	ν_a C-O	HANNA et al., 1995
1500-1297	-	δ C-H	SÓCRATES, 2001 COATES, 2000 RUBIO et al., 1998 AL-OWEINI y EL RASSY, 2009 KIM, 2000
-	1270	ν Si-C	FAVARO et al., 2006
1252	-	δ C-H	WOOD y RABINOVICH, 1989
1117	1117	ν_a S-O	HUGHES et al., 1995
1080	1089	ν_a Si-O-Si	JEONG ET AL., 2001
-	-	ν_a Si-O-C	COATES, 2000 AL-OWEINI y EL RASSY, 2009 KIM, 2000 TÉLLEZ et al., 2004
-	1050	ν_a Si-O-Si	DOMINGO et al., 2008
1033	-	ν_a Si-O-Si	FAVARO et al., 2006
971	964	ν Si-O	HANNA, 1995
-	-	ν Si-O(H)	RUBIO et al., 1998 AL-OWEINI y EL RASSY, 2009
-	-	ν_a Si-O (C-S-H)	PUERTAS et al., 2000
-	-	δ Si-OH	MOSQUERA et al., 2008
-	-	ν Si-C ₂ H ₅	SÓCRATES, 2001
879	879	γ C-O	STEPKOWSKA et al., 2004
-	-	δ C-H	SÓCRATES, 2001
-	-	δ Si-OH	-
-	800	ν_s Si-O-Si	PEÑA et al., 2004
-	-	δ CH ₃	SALAZAR-HERNÁNDEZ et al., 2009
757	-	δ C-H	LIN-VIEN et al, 1991
701	-	δ Si-O	STEPKOWSKA et al., 2004
669	-	δ Si-O	STEPKOWSKA et al., 2004

Se concluye entonces que la humedad relativa de curado es un factor que determina la interacción de la pasta y el tratamiento con TEOS, que en ambiente húmedo se produce una reacción de TEOS con la portlandita para dar gel C-S-H y una interacción con el propio gel C-S-H de la muestra, mientras que en ambiente seco el

TEOS se hidroliza parcialmente, reacciona con la portlandita pero interacciona poco o no lo hace con el gel C-S-H.

P3- NS1 y P10- NS2

La HR de curado afecta de modo importante a la interacción de los tratamientos NS1 y NS2 con la pasta de cemento. Así, todos los espectros de las pastas tratadas con NS1 y NS2 en seco presentan hacia 3640 cm^{-1} la banda aguda de tensión O-H de la portlandita (figura 4.33 a), mientras que en las pastas curadas en húmedo dicha banda se aprecia como una inflexión (figura 4.33 b).

Por otra parte, en todas las muestras tratadas se aprecia una menor carbonatación y un aumento de intensidad de las bandas en la zona de vibración de tensión asimétrica Si-O y S-O; en las curadas en húmedo dicho aumento se produce fundamentalmente en la banda hacia 973 cm^{-1} (vibración del Si-O del gel C-S-H), mientras que en las curadas en seco aparece una banda intensa y aguda hacia 1118 cm^{-1} .

De estos resultados podemos concluir que en las muestras curadas en húmedo se ha producido la reacción (puzolánica) de los tratamientos NS1 y NS2 con la portlandita de las pastas de cemento hidratadas, en mayor medida que cuando se curan en seco, y que esta reacción ha producido fundamentalmente gel C-S-H similar al de las pastas originales lo que ha conllevado un incremento de la banda hacia 970 cm^{-1} , cuya intensidad es ahora muy superior a la de los sulfatos (hacia 1116 cm^{-1}). En las muestras curadas en seco dicha reacción, si la hay, es menos intensa y aparece una banda intensa y aguda hacia 1118 cm^{-1} similar a la del tratamiento original, que se superpone a la de las fases sulfáticas de la pasta de cemento.

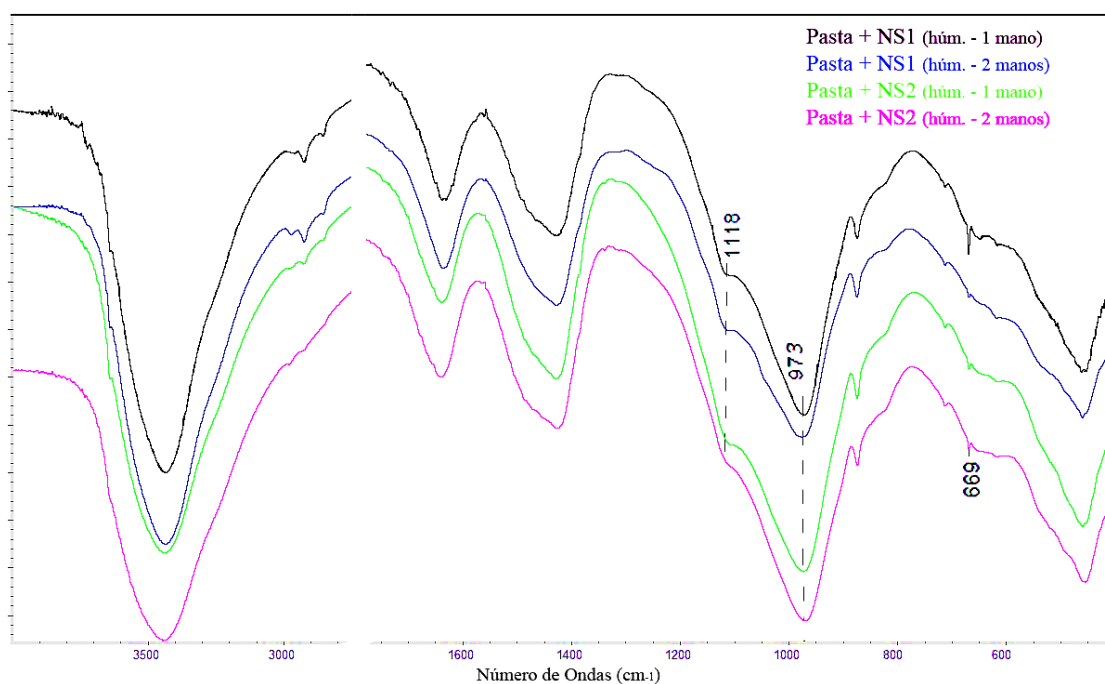
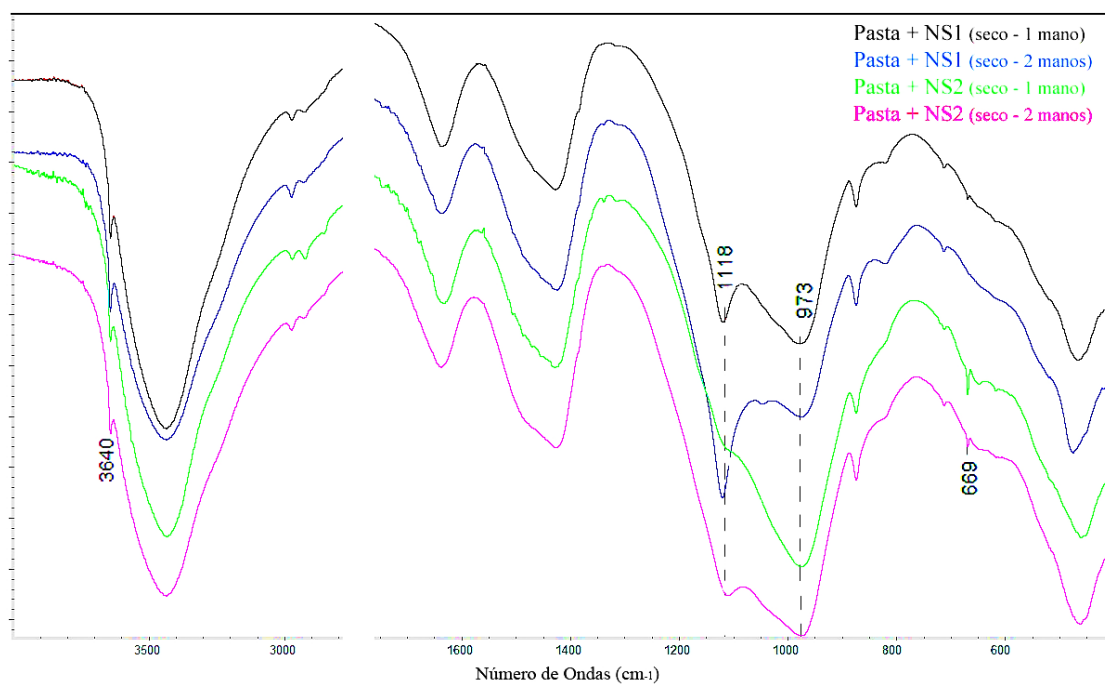


Fig. 4.33. Comparación de espectros FTIR de las pastas tratadas con NS1 y NS2 curadas en ambiente a) seco; b) húmedo

Tabla 4.22. Asignación de bandas del espectro infrarrojo para P3 y P10 con dos manos curadas en ambiente húmedo y seco

Asignación y número de onda (cm ⁻¹) de pastas tratadas con NS1/NS2			
Curado en húmedo	Curado en seco	Grupo funcional	Refs.
3640	3640	ν_a O-H ($Ca(OH)_2$)	HANNA et al., 1995
3435	3435	ν O-H (H_2O)	SÓCRATES, 2001
1628	1628	γ H-O-H	BARBARO, 1997
1428	1428	ν_a C-O	HANNA, 1995
1117	1117	ν_a S-O	HUGHES et al., 1995
-	1045	ν_a Si-O-Si	DOMINGO et al., 2008
973	973	ν_a Si-O	HANNA et al., 1995
		δ Si-OH	MOSQUERA et al., 2008
873	873	γ C-O	STEPKOWSKA et al., 2004
711	711	δ C-O	LEE ET AL., 2001
669 (NS2)	669	δ Si-O	STEPKOWSKA et al., 2004

P4- SIL + NC (1:4)

Los espectros FTIR de las pastas tratadas con el tratamiento P4 no presentan bandas debidas a los disolventes, y aquellas curadas en seco muestran bandas correspondientes a vibraciones O-H de la portlandita, más intensa que las curadas en húmedo, mientras que la banda principal de ν_3 Si-O del gel C-S-H es menos aguda. Estos resultados revelan que, si bien se ha evaporado el disolvente, la reacción del TEOS con la portlandita de la pasta o del tratamiento se produce más intensamente en ambiente húmedo generándose gel C-S-H, lo que aumenta la intensidad de su banda ν_3 Si-O. El ensanchamiento de la banda ν_3 Si-O del espectro de la muestra P4 curada en seco indica la presencia de un silicato de más larga cadena o más pobre en Ca que el clásico gel C-S-H, lo que se interpreta como producido por la polimerización del TEOS o por su reacción con el gel C-S-H (figura 4.34).

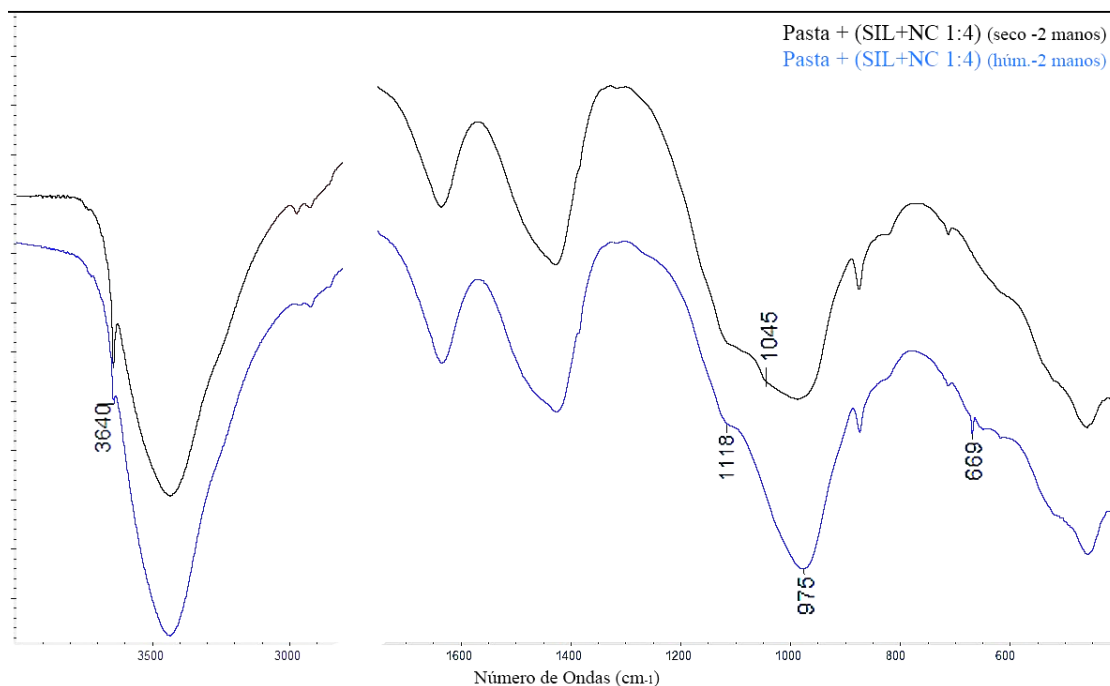


Fig. 4.34. Comparación de espectros FTIR de las pastas P4 tratadas con SIL+NC (1:4) curadas en ambiente seco y húmedo

P5- SIL + NC (4:1)

Cuando a las pastas se les adiciona el tratamiento P5 y se curan en húmedo (figura 4.35), el espectro obtenido es similar a si se aplica solo el silicato de etilo (muestras P2), en la primera mano (P5C) disminuye y en la segunda desaparece (P5D) la banda ν_1 O-H de la portlandita; en la zona de ν_3 Si-O y ν_3 S-O se incrementa la intensidad relativa de la banda de silicatos respecto a la de sulfatos al aplicar la primera mano (P5C), sin experimentar desplazamiento, mientras que en la segunda mano (P5D) se ensancha la banda ν_3 Si-O del C-S-H solapándose con la ν_3 S-O de las compuestos sulfatados.

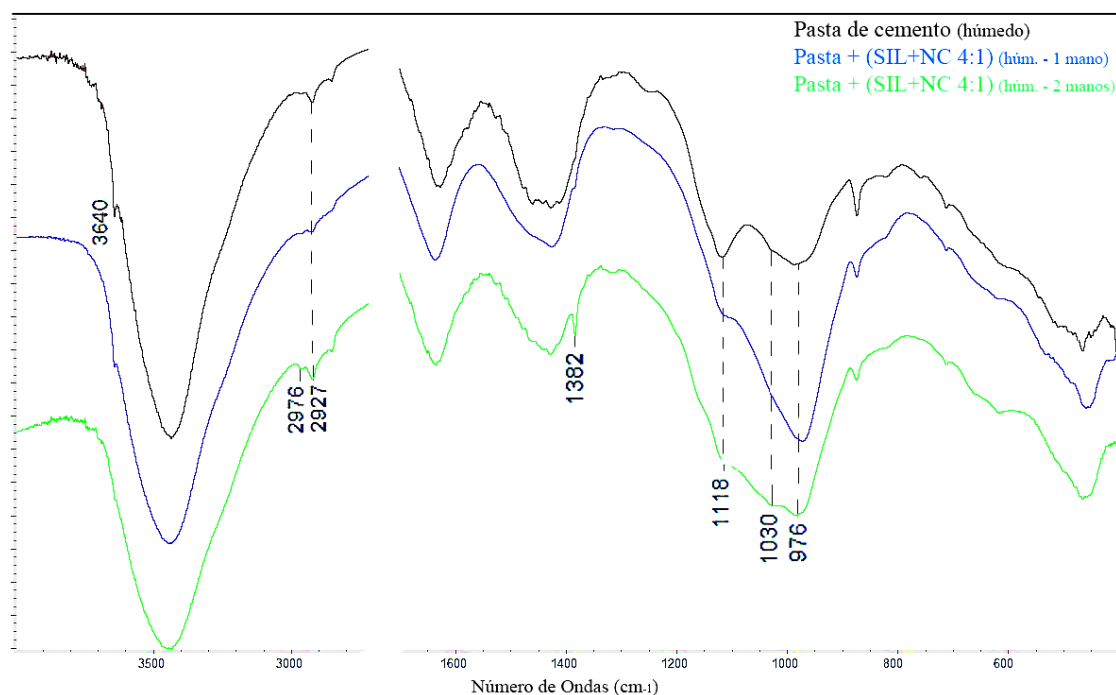


Fig. 4.35. Comparación de espectros FTIR de las pastas sin (control) y con el tratamiento P5 (SIL+NC 4:1) curadas en ambiente húmedo

Cuando el curado se hace en seco (figura 4.36), en los espectros no solo aparece la mencionada banda de portlandita sino que en la muestra tratada con dos manos de producto (P5B) también se observan pequeñas bandas de tensión de CH_3 y CH_2 (2976 y 2922 cm^{-1}), que indican que la hidrólisis del silicato de etilo no ha finalizado; en la zona de $\nu_3 \text{ Si-O}$ y $\nu_3 \text{ S-O}$ se incrementa la intensidad relativa de la banda de silicatos respecto a la de carbonatos y aparecen solapadas las vibraciones $\nu_3 \text{ Si-O}$ del gel C-S-H del cemento, junto con las del silicato de etilo parcialmente polimerizado que se superponen a la de la fase sulfática del cemento.

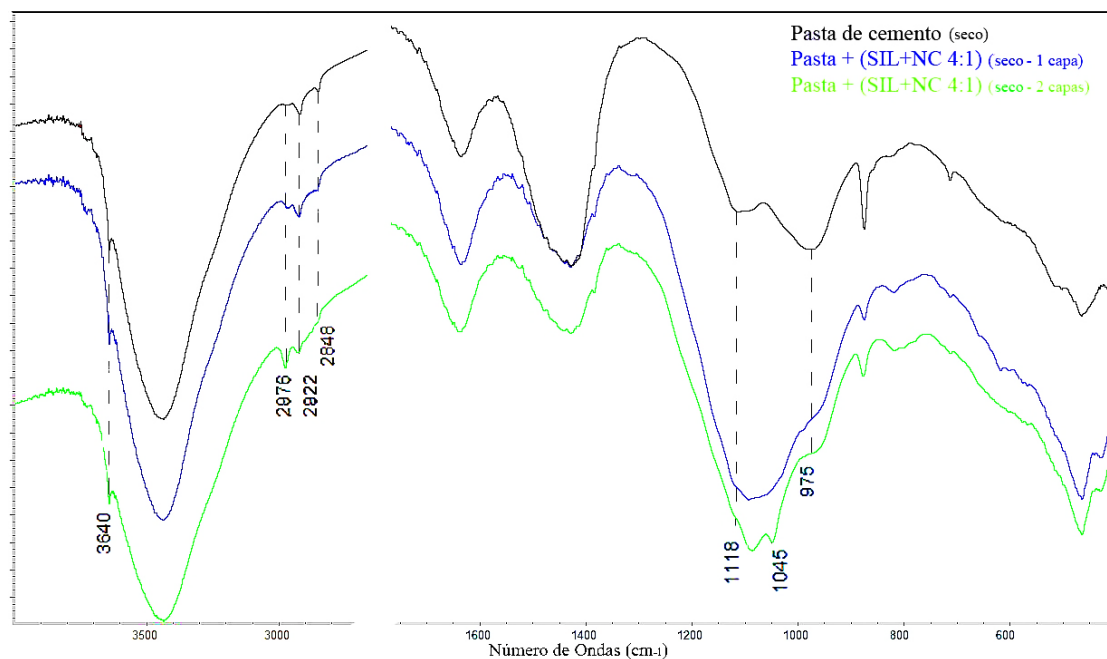


Fig. 4.36. Comparación de espectros FTIR de las pastas sin (control) y con el tratamiento P5 (SIL+NC (4:1)) curadas en ambiente seco

En la figura 4.37 se muestran los espectros de las dos pastas tratadas con dos manos de T5 curadas en seco y en húmedo (P5B y P5D) donde se pone de relieve la influencia de la humedad relativa en la interacción del tratamiento T5 con la pasta hidratada de cemento.

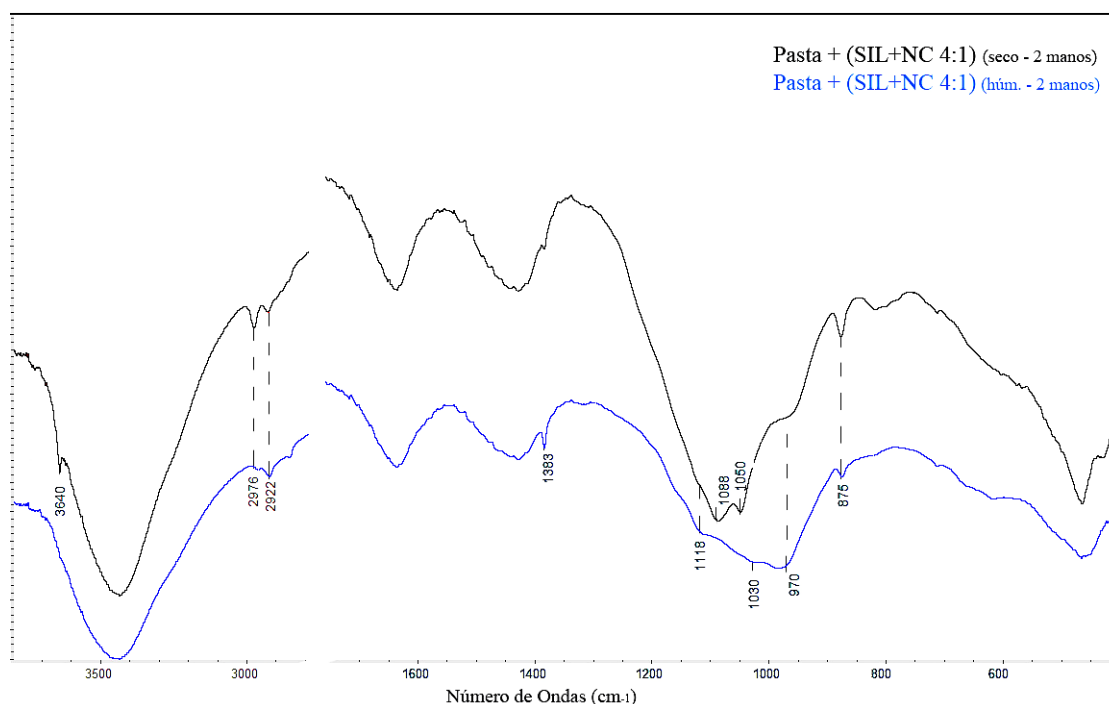


Fig. 4.37. Comparación de espectros FTIR de las pastas P5 tratadas con SIL+NC (4:1) curadas en ambiente seco y húmedo

Como conclusión mencionar que al igual que en las pastas P2, en las pastas P5 la hidrólisis del silicato de etilo se acelera en presencia de alta humedad relativa, por lo que las bandas de tensión asimétrica S-O (1115 cm^{-1}) y Si-O (986 cm^{-1}) de los sulfoaluminatos y gel C-S-H respectivamente de los cementos se han modificado notablemente, se observa un aumento de la intensidad de las bandas del gel C-S-H y una ampliación hacia longitudes de onda superiores que se solapan a la banda de sulfoaluminatos. En curado en ambiente seco, las bandas del silicato de etilo parcialmente polimerizado, se superponen a las de los sulfatos de la pasta de cemento, no se produce (o se produce en menor medida que en las curadas en húmedo) la reacción con la portlandita y cuando se aplican dos manos, el TEOS no se llega a hidrolizar completamente.

En la figura 4.38 se muestran los espectros ^{29}Si MAS NMR de la pasta P5C, así como de la pasta patrón y de la pasta P2C, curadas todas ellas en ambiente húmedo. En el espectro de la muestra P5 se aprecia un incremento de la intensidad de las señales Q^1 y Q^2 respecto a las mostradas en el de la muestra patrón, pero no el incremento elevado de unidades Q^2 como el mostrado en la muestra P2. La deconvolución del espectro de la muestra P5 permite calcular la longitud media de cadena, que en este caso es de 5,88, es solo 0,6 eslabones más larga que la de la muestra sin tratar. La deconvolución indica que hay menor número de unidades Q^0 debido a la aplicación del tratamiento, sin embargo, aumentan ambas unidades Q^1 y Q^2 . Estos resultados indican que la presencia de portlandita en el tratamiento induce a la formación de gel C-S-H de menor longitud de cadena que si se aplica TEOS solo. Así, el TEOS reaccionaría inicialmente con la portlandita del tratamiento formando primeramente un gel C-S-H inicialmente dimérico, lo que aumentaría las señales Q^1 , y que, una vez consumida la portlandita, seguiría reaccionando con el gel C-S-H formado y con el del cemento, resultando en un ligero aumento de longitud media de cadena.

Al igual que en la muestra P2 el espectro $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ CP MAS NMR (figura 4.38) revela el incremento de grupos silanoles asociados a las señales Q^2 (L) de tetraedros de silicato en posición puente en la cadena del gel C-S-H, lo que indicaría la colocación preferente de los monómeros hidrolizados del TEOS en dicha posición.

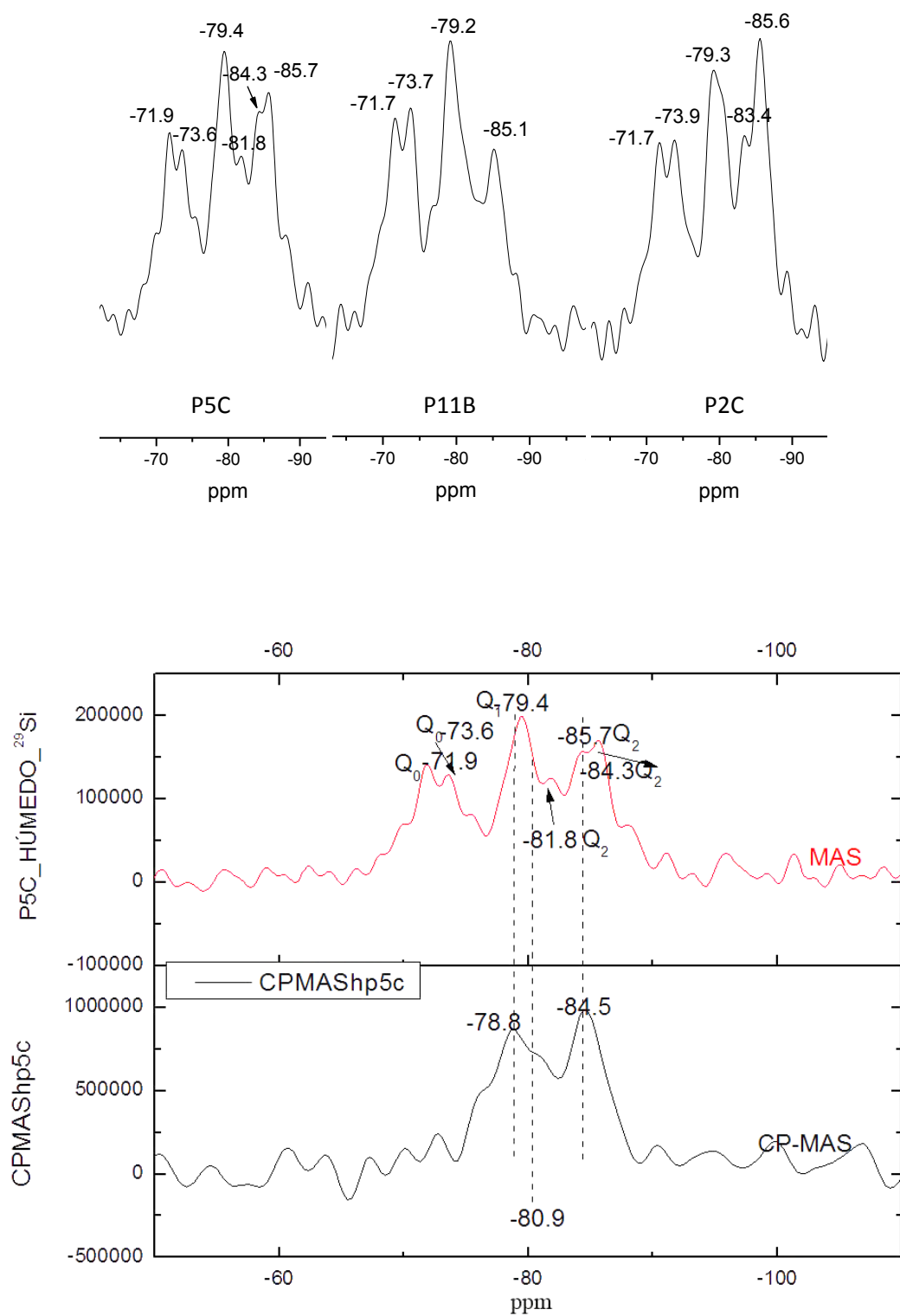


Fig. 4.38. Espectros ^{29}Si MAS NMR de las pastas patrón (11B), P5C y P2C curadas en ambiente húmedo (superior) y $^1\text{H}/^{29}\text{Si}$ CP MAS NMR de P5C (inferior)

Se concluye, por tanto, que la presencia de nanocal en el tratamiento P5 modifica la interacción del TEOS con la pasta de cemento hidratada, generando un gel C-S-H de menor longitud media de cadena que en ausencia de nanocal.

P6- NS1 + NC (1:3)

Los espectros de las pastas de cemento tratadas con el tratamiento T6 y curadas en húmedo (figura 4.39 a) no presentan modificaciones en la intensidad de la banda ν_1 O-H de la portlandita, ya sea en la muestra con una mano de tratamiento aplicada (P6C) o con dos manos (P6D), con respecto a la intensidad de dicha banda en la muestra control, mientras que en los de las curadas en seco (P6A y P6B) (figura 4.39 b), dicha banda es mucho más intensa. Estos resultados podrían indicar que la reacción de NS con NC se ve favorecida por la presencia de humedad.

A su vez, en todos los casos, las bandas de la zona de ν_3 Si-O y ν_3 S-O sí se modifican, no solo en su intensidad, sino también en su forma. La aplicación del tratamiento conlleva un aumento de la intensidad y ensanchamiento de la banda hacia 975cm^{-1} del gel C-S-H (figuras 4.39 a, b), tanto en las pastas curadas en seco como en húmedo; cuando se aplican dos manos se incrementa de modo importante la banda en 1112 cm^{-1} y 1039 cm^{-1} . Estas modificaciones no indican en sí mismas una reacción importante del tratamiento con la muestra, ya que también podría tratarse de superposición de espectros de NS1 y la pasta hidratada, ya que NS1 en líquido tiene una banda aguda a 1112 cm^{-1} , y cuando se seca se desplaza hacia 1035 cm^{-1} o 1074 cm^{-1} , en función de que el curado se haga en cámara húmeda o en el laboratorio (figura 4.40).

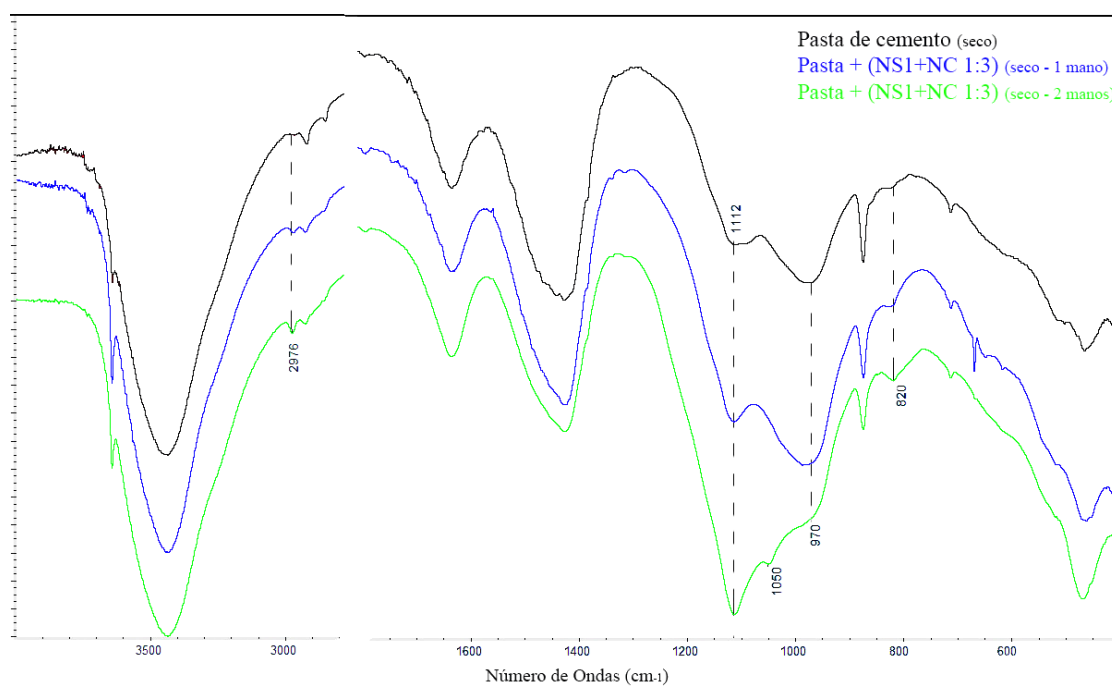
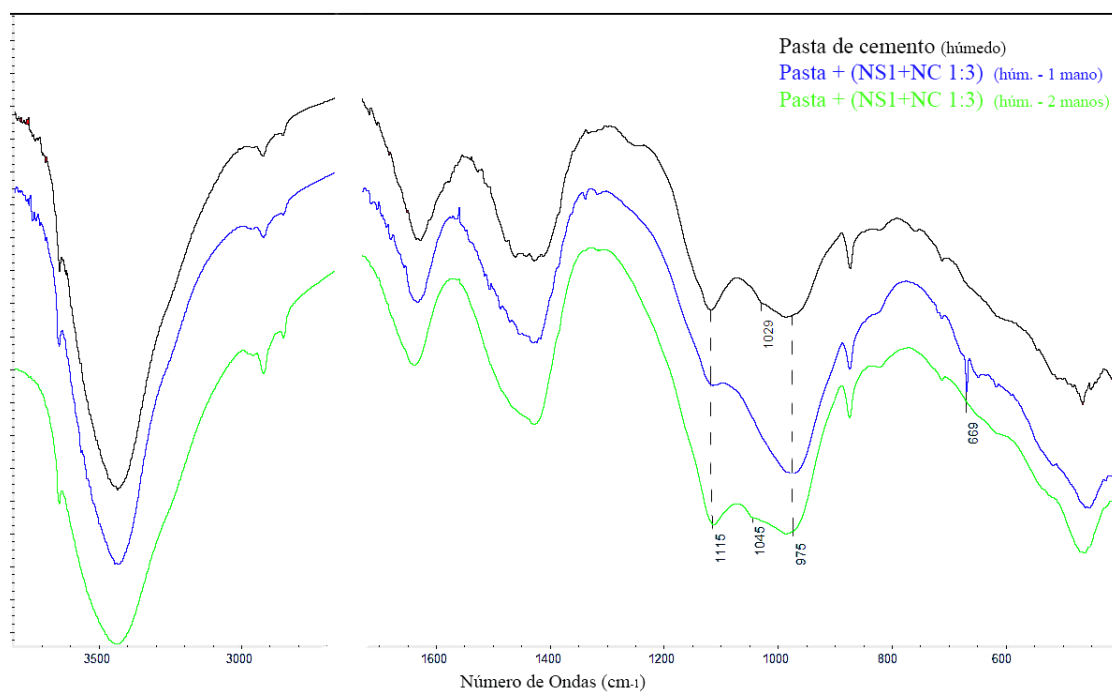


Fig. 4.39. Comparación de espectros FTIR de las pastas sin (control) y con el tratamiento P6 (NS1+NC (1:3)) curadas en ambiente a) húmedo; b) seco

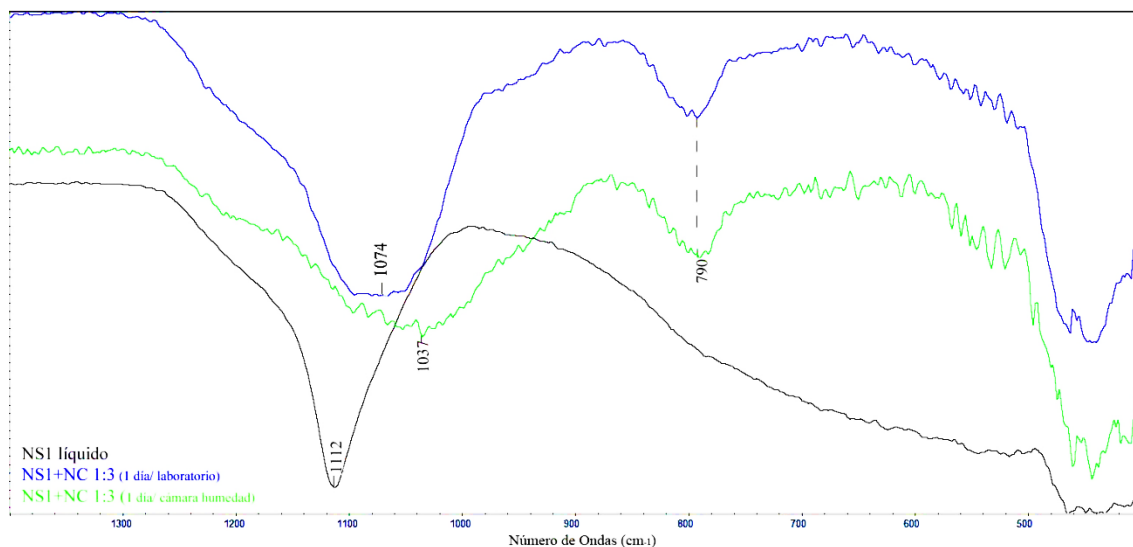


Fig. 4.40. Comparación de espectros FTIR del NS1 líquido con la mezcla correspondiente al tratamiento aplicado en P6 (NS1+NC (1:3)) tras curado de 24 horas en ambiente seco y húmedo

P7- NS1 + NC (3:1)

Los espectros FTIR de las pastas de cemento P7 curadas en húmedo no presentan la banda ν_1 O-H de la portlandita, mientras que en los de las curadas en seco sí se observa dicha banda (figura 4.41). Este resultado sugiere que en ambiente húmedo se ha producido la reacción puzolánica de la NS1 con NC y con la portlandita de la pasta de cemento, mientras que en ambiente seco dicha reacción no se ha producido o se ha producido en menor medida.

A su vez en todos los casos, las bandas de la zona de ν_3 Si-O y ν_3 S-O se modifican en su intensidad y forma. En las curadas en húmedo la aplicación del tratamiento conlleva un aumento de la intensidad y ensanchamiento de la banda hacia 972 cm^{-1} del gel C-S-H, lo que confirma la mencionada reacción puzolánica, mientras que en los espectros de las pastas P7 curadas en seco, aumenta, además, mucho la

banda de 1112 cm^{-1} y la de 1045 cm^{-1} , lo que podría indicar que hay sílice sin reaccionar.

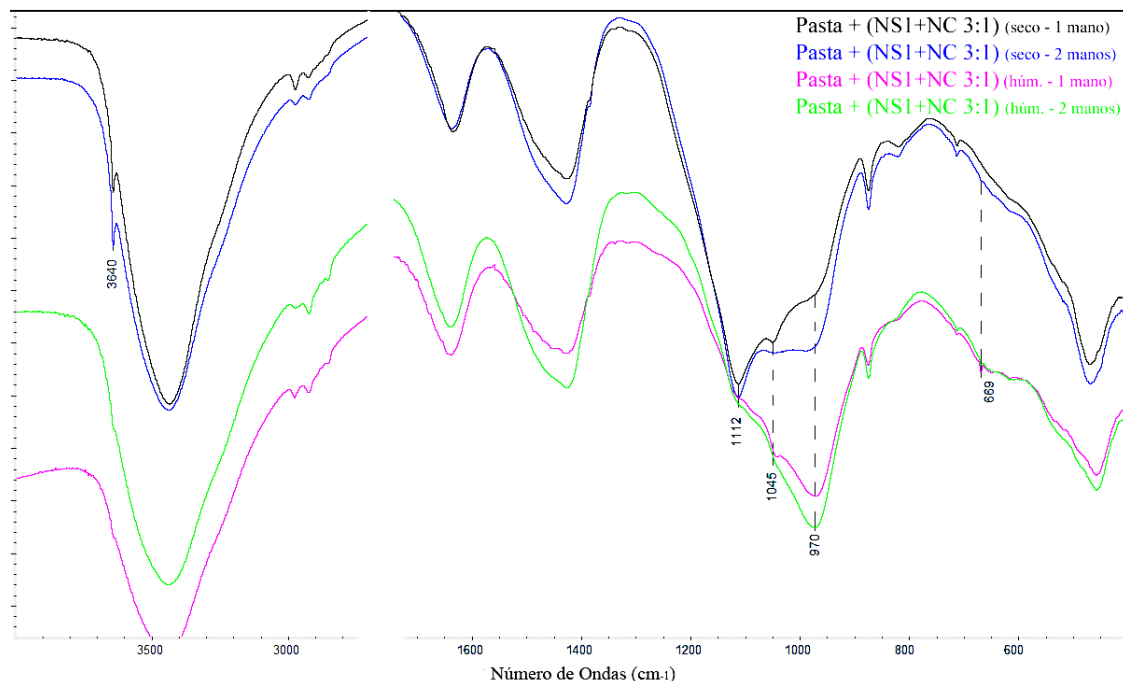


Fig. 4.41. Espectro FTIR de las pastas P7 tratadas con NS1+NC (3:1) curadas en ambos ambientes

P8- NS1 + SIL (1:3) y P9- NS1 + SIL (3:1)

Nuevamente observamos la influencia de la humedad en la interacción de los tratamientos con la pasta de cemento hidratada. Los espectros de las pastas P8 curadas en seco muestran las bandas de la portlandita mucho más intensas que las curadas en húmedo; todos ellos tienen incrementada la intensidad de las bandas en zona de silicatos, pero en las curadas en húmedo las bandas son menos asimétricas y más centradas hacia 970 cm^{-1} , representativa del gel C-S-H, mientras que la curadas en seco presentan bandas características del NS1 sin reaccionar (figura 4.42).

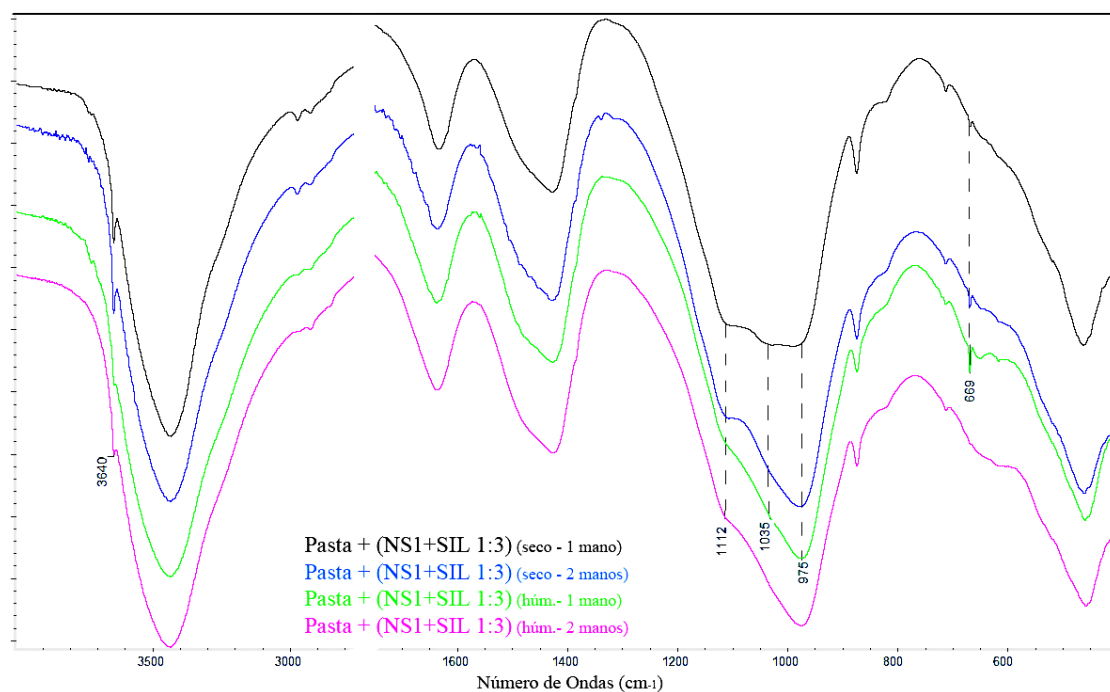


Fig. 4.42. Espectro FTIR de las P8 tratadas con NS1+SIL (1:3) y curadas en ambiente seco y húmedo

Los espectros FTIR de las pastas P9 son similares a los de las pastas P8; con banda de portlandita los de las muestras curadas en seco y sin ella las curadas en húmedo, aunque en este caso, al tener más NS1, las bandas de este material sin reaccionar son más intensas (figura 4.43).

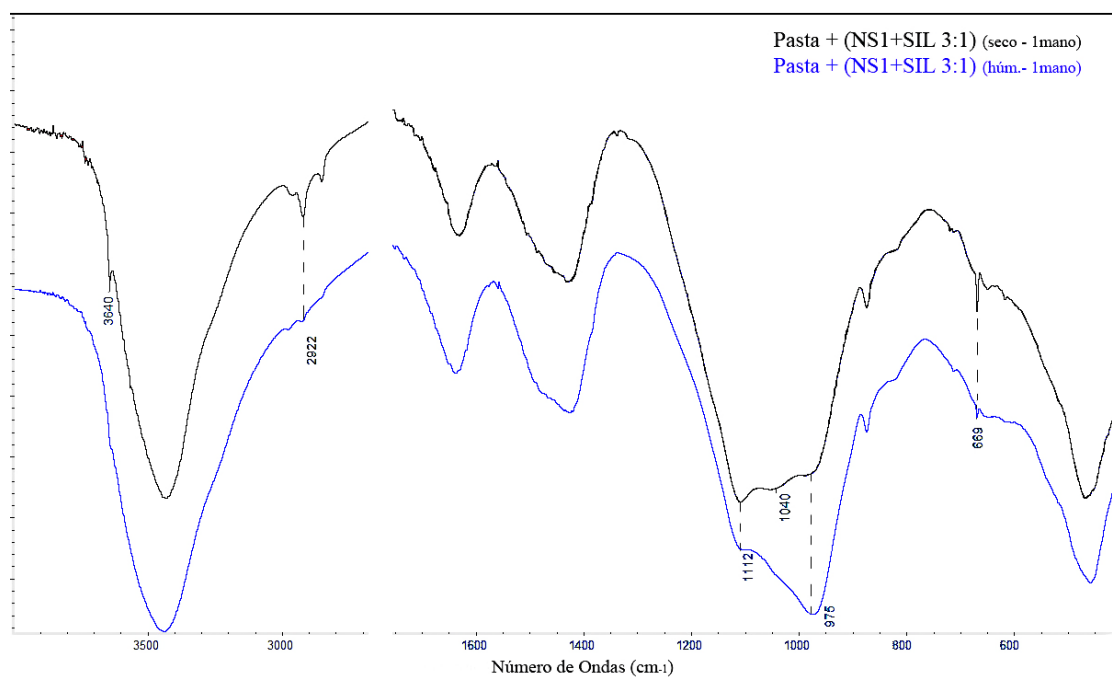


Fig. 4.43. Espectro FTIR de P9A y P9C; con una mano de NS1+SIL (3:1) y curadas en ambos ambientes

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES

Metodología de consolidación

Las intervenciones de conservación y restauración deben dirigirse según las recomendaciones internacionales para el patrimonio cultural. En el caso de la consolidación de esculturas de hormigón de cemento Pórtland, se aconseja seguir la siguiente metodología específica:

- Elaborar un estudio histórico, artístico, técnico y tecnológico de la obra.
- Identificar los materiales empleados.
- Determinar su estado de conservación: agentes de deterioro y patologías.
- Establecer los criterios de intervención, considerando los específicos para arte contemporáneo.
- **Seleccionar, caracterizar los consolidantes y proponer los sistemas de aplicación más adecuados a cada caso.**
- **Aplicar los tratamientos en pequeñas superficies dañadas de la obra, así como en probetas de mortero u hormigón que reproduzcan el material original.**
- **Caracterizar los consolidantes reticulados en obra y laboratorio y su interacción con la pasta de cemento.**
- **Comprobar las modificaciones en las propiedades físico-mecánicas, hídricas, color y brillo de los morteros tras los tratamientos.**
- Dejar constancia de todo el estudio e intervención en un informe técnico que incluya la documentación gráfica y fotográfica.
- Contar con la colaboración de especialistas de otros sectores siempre que sea necesario.
- Establecer un plan de mantenimiento y/o conservación preventiva según su ubicación.

Las conclusiones derivadas de este trabajo de investigación se recogen en los siguientes apartados.

Caracterización de los tratamientos consolidantes

Se han caracterizado los 4 tratamientos seleccionados y las 6 combinaciones de los mismos a través de técnicas espectroscópicas, tanto en estado líquido como tras su reticulación en distintas condiciones de curado. Los espectros de todos los tratamientos cambian intensamente tras la reticulación al desaparecer de los mismos las bandas de los disolventes y evolucionar los principios activos hacia formas más estables en el ambiente de curado. Las principales conclusiones obtenidas fueron:

Hay una diferencia importante entre los espectros del TEOS y las nanosílices tras la reticulación. Mientras que el TEOS reticulado presenta las bandas características de la sílice amorfa parcialmente hidroxilada con la banda principal hacia 1080 cm^{-1} , la banda principal de las nanosílices es mucho más ancha y se localiza hacia 1040 cm^{-1} .

La HR influye de modo importante en los procesos de hidrólisis y polimerización del TEOS (tratamiento T2). Así, tras 45 días de curado a HR de $45(\pm 5)\%$ y $> 95\%$, dichos procesos no han finalizado, mostrando una hidrólisis y polimerización mucho más avanzada en las muestras curadas a mayor HR ($>95\%$).

El TEOS reacciona con las nanopartículas de hidróxido de calcio (tratamientos T4 y T5) para dar gel C-S-H muy pobre en cal. Dicho gel es susceptible de ser carbonatado por el CO_2 atmosférico, sobre todo a HR del 95% .

Las partículas de nanosílice reaccionan con las de nanocal (T6 (NS1+NC (1:3)) y T7 (NS1+NC (3:1))), probablemente para dar gel C-S-H, sin haberse observado influencia de la HR en el proceso.

El TEOS (T2) y el nanosílice (T3) tienen disolventes de muy diferente polaridad y son inmiscibles. Cuando se combinan (T8 y T9) y reticulan, aparecen dos fases, que contienen ambos materiales aunque en distinta proporción, la fase

transparente está constituida fundamentalmente por TEOS reticulado, aunque también contiene nanosílice y la fase de color blanquecino está compuesta principalmente por nanosílice, aunque también presenta TEOS reticulado en menor proporción. Los datos espectroscópicos no permiten afirmar o negar la existencia de reacción entre ambos materiales.

Modificaciones de las propiedades hídricas y físicas de los morteros de cemento por los tratamientos consolidantes

1- Propiedades hídricas

a. Permeabilidad al vapor de agua:

La reducción de la permeabilidad al vapor de agua del mortero tras la aplicación de los consolidantes es muy variable, entre 24 y 63%. La nanocal y todos los tratamientos con silicato de etilo en su composición reducen la permeabilidad al vapor de agua en más de un 50%. Las mezclas de silicato de etilo y nanocal en diferentes concentraciones (M5 y M4) son los que más modifican esta propiedad, a pesar de aplicarse en menor cantidad que sus compuestos individuales (M1, M2). Por contra, los menores cambios se registran con la nanosílice sola (especialmente NS2; M10) o en combinación con nanopartículas de hidróxido de calcio.

b. Absorción de agua a baja presión:

El mortero de cemento elaborado es de por sí resistente a la penetración de agua a baja presión. No obstante, la aplicación de mezclas de silicato de etilo en alto porcentaje con menores fracciones de nanosílice o nanocal (M8 y M5

respectivamente) convierten al mortero en hidro-repelente ($\leq 0,35 \text{ kg/m}^2 \text{ h}$). Menos eficientes son los tratamientos a base de solo nanosílice o de nanosílice con una pequeña proporción de nanocal.

2- Propiedades físicas

a. Porosidad

Los tratamientos a base de silicato de etilo son los que provocan los mayores descensos de porosidad total, entre un 13% y un 20 - 32%, al rellenar fundamentalmente los poros de diámetro superior a $1 \text{ }\mu\text{m}$. Los tratamientos con mayor concentración de este producto también disminuyen la microporosidad capilar ($0,1 - 0,01 \text{ }\mu\text{m}$).

Cabe destacar el resultado de la mezcla M7 (NS1 + NC (3:2)) que reduce la porosidad total en torno al 14%, cuando la nanocal y nanosílice de forma aislada o combinadas entre sí con distinta proporción (M6), o bien no modifican la porosidad o lo hacen levemente. La aplicación de este tratamiento es a su vez responsable del mayor incremento de los poros de diámetro inferior a $0,1 \text{ }\mu\text{m}$, producto de la precipitación de un nuevo gel C-S-H por la reacción puzolánica entre la nanosílice y nanocal.

b. Color y brillo

El silicato de etilo es el único consolidante que modifica el color del mortero de forma perceptible ($\Delta E^* > 5$) cuando se aplica solo (M2) o altamente concentrado (M8; NS1 + SIL (1:9)). No obstante, su dilución con otros productos contrarresta este efecto adverso ($\Delta E^* = 3,3 - 2,3$).

La nanosílice es el único tratamiento que modifica significativamente el brillo de las superficies, tanto si se aplica de forma individual como combinada.

c. Resistencias mecánicas y módulo de elasticidad:

El silicato de etilo (M2) provoca el mayor incremento de las resistencias a compresión (46%), flexotracción (36%) y del módulo de Young del mortero (\approx 16%), seguido por los tratamientos en los que se combina respectivamente con bajas y altas concentraciones de NS1 o NC.

También es destacable el comportamiento de la mezcla M7 (NS1 + NC (3:2)) en el incremento de resistencias mecánicas (22% a compresión), considerando que la aplicación de la nanosílice de forma individual no es efectiva, consecuencia de la reacción entre los dos productos del tratamiento. La nanocal, que no provoca resultados tan favorables en el ensayo de resistencias mecánicas (incremento del 14% a compresión) exhibe, en cambio, un destacado comportamiento en la modificación de la rigidez del mortero, similar al del silicato de etilo (aumento del módulo de Young entre un 13 y un 18%).

En general, es posible señalar que la reducción de la porosidad total del mortero de cemento se relaciona con el incremento de sus resistencias mecánicas y la disminución de la porosidad de tamaño inferior a 100 μm con el descenso de la permeabilidad al vapor de agua.

Profundidad de penetración de los tratamientos consolidantes

A través de microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX) se ha podido observar como la nanosílice (NS1), el tratamiento más viscoso, no es capaz de penetrar en la red porosa del mortero. Su permanencia en superficie justifica su nulo impacto en la consolidación del material. No ha sido posible a través de esta técnica, en cambio, determinar la profundidad de penetración que alcanzan los tratamientos a base de silicato de etilo y nanocal, porque los elementos trazadores de los compuestos individuales, Ca y Si, se confunden con los del gel C-S-H de la pasta de cemento.

Interacción química de las pastas de cemento con los tratamientos consolidantes

A través de estudios espectroscópicos (FTIR y NMR) se muestra la interacción química de los distintos tratamientos con la pasta de cemento.

P1 (NC): tras la aplicación de una mano de NC, las muestras curadas en seco presentan mayor cantidad de portlandita y se carbonatan menos que las curadas en húmedo. Con dos manos, la cantidad de portlandita es algo superior en las muestras tratadas en húmedo, si bien las tratadas en seco están más carbonatadas.

El aumento de portlandita en el interior de los morteros daría lugar, tras la carbonatación, a un incremento de resistencias mecánicas y a una reducción de porosidad, sin embargo este no ha sido el resultado obtenido. La nanocal empleada en este estudio tiene una densidad y viscosidad baja, incluso menor que las del silicato de etilo, por lo que cabe pensar que su penetración ha sido adecuada, sin embargo su efecto consolidante no se ha registrado dado que la concentración de producto activo es muy pequeña y que los ensayos se realizaron a las 3 semanas de la aplicación del tratamiento, período en el que la carbonatación no se habría producido.

P2 (SIL): tras 45 días de curado a $> 95\%$ HR y 21°C no se ha producido la total polimerización del silicato de etilo, registrándose una mayor polimerización de las pastas curadas en ambiente húmedo que en ambiente seco. De los resultados del NMR y del FTIR se concluye que la humedad relativa de curado es un factor que determina la interacción de la pasta y el tratamiento con TEOS; en ambiente húmedo el TEOS reacciona con la portlandita para dar gel C-S-H e interacciona con el propio gel C-S-H de la muestra, aumentando la longitud media de su cadena, mientras que en ambiente seco el TEOS se hidroliza parcialmente, reacciona con la portlandita, pero interacciona poco o no lo hace con el gel C-S-H.

La aplicación del silicato de etilo a los morteros produjo las reacciones indicadas y tanto el incremento de resistencias como la disminución de la porosidad tienen su justificación en la formación de gel C-S-H por las reacciones descritas.

P3 y P10 (NS1-NS2): en las muestras curadas en húmedo se observa una reacción puzolánica de los dos tratamientos con la portlandita de las pastas de cemento hidratadas, en mayor medida que cuando se curan en seco, produciendo fundamentalmente gel C-S-H, similar al de las pastas originales.

Con este resultado cabría esperar un incremento de resistencias mecánicas en los morteros y una reducción de su porosidad, sin embargo la elevada densidad y viscosidad de ambos tratamientos reduce la interacción a la superficie del material, y al no penetrar en el mortero su acción consolidante es despreciable.

P4 y P5 (SIL+NC) la reacción del TEOS con la portlandita de la pasta o del tratamiento se produce más intensamente en ambiente húmedo, generándose gel C-S-H. En seco se forma un silicato de cadena más larga o más pobre en Ca, probablemente originado por la polimerización del TEOS o por su reacción con el gel C-S-H.

Ambos tratamientos actúan como consolidantes, aumentando la resistencia mecánica del mortero y reduciendo su porosidad, si bien de modo cuantitativo muy diferente, mucho más efectivo T5, que T4 y ambos menos que T2. Teniendo en cuenta

que los productos de reacción son los mismos, las razones de las diferencias se encuentran en la cantidad de producto aplicado - $M4 < M5 < M2$ - hasta saturación.

P6 y P7 (NS1+NC): en ambiente húmedo se registra una reacción puzolánica de la nanosílice con la nanocal y con la portlandita de la pasta de cemento para dar gel C-S-H, mientras que en ambiente seco dicha reacción no se ha producido o se ha producido en menor medida y se observa sílice sin reaccionar. La presencia de NC mejora la capacidad consolidante de la nanosílice; que pasa de incrementar las resistencias de un 3% a hacerlo un 22% (M7) o un 10% (M6), siendo en los tres casos la cantidad de NS1 aplicada por unidad de superficie constante.

P8 y P9 (SIL+NS1): en las muestras curadas en húmedo se forma gel C-S-H, sin embargo, en las curadas en ambiente seco se advierte sílice sin reaccionar, de modo más destacado en las pastas tratadas con mayor concentración de NS1. Ambos tratamientos actúan consolidando el mortero por formación de gel C-S-H, siendo mucho más eficaz el P8 ya que contiene mayor cantidad de silicato de etilo.

Consideraciones finales

El silicato de etilo solo (M2) o en combinación con nanopartículas de hidróxido de calcio (M5) muestran una superior afinidad con el mortero de cemento que el resto de tratamientos estudiados: incrementan sus resistencias mecánicas en más de un 35%; reducen el diámetro de poro medio al interaccionar con la pasta de cemento o el silicato de etilo y la nanocal entre sí formando nuevos geles C-S-H, principalmente en ambiente húmedo; no modifican de modo perceptible el brillo o color de las superficies y mejoran su hidro-repelencia. Aunque provocan un descenso notable de la permeabilidad al vapor de agua del mortero, entre un 54 y un 63%, su aplicación como consolidantes no estaría contraindicada si se tiene en cuenta que esta propiedad se ha valorado en un material en buen estado de conservación y no en morteros disgregados y más porosos.

La adición de una pequeña fracción de nanopartículas de dióxido de silicio al silicato de etilo (M8), a pesar de que favorece las mismas propiedades que el silicato de etilo solo y, además, mejora la hidro-repelencia del mortero notablemente, modifica de modo muy acentuado su color y ligeramente su brillo.

El tratamiento M7, combinación de nanopartículas de dióxido de silicio e hidróxido de calcio, asimismo, mejora todas las propiedades del mortero citadas, si bien modifica el brillo de modo perceptible, también por la presencia de la nanosílice.

Se desaconseja por tanto el uso de los dos tipos de nanosílice probadas en este estudio (M3 y M10), no solo por modificar significativamente el brillo de los morteros, sino también y fundamentalmente por incrementar de modo muy imperceptible sus resistencias mecánicas (3-11 %) debido a su escasa capacidad de penetración.

Las nanopartículas de hidróxido de calcio solas (M1) o combinadas en altas concentraciones con nanosílice (M6) tampoco mejoran de forma destacada las resistencias mecánicas del mortero (entre un 10 y 14% respectivamente).

Los resultados de este estudio abren la posibilidad del empleo de algunos de los tratamientos para la consolidación de patrimonio de obras con morteros de cemento Pórtland. En cualquier caso, sería necesario un estudio particular de cada obra a intervenir teniendo en cuenta sus características individuales y ubicación final.

ALCANCES Y LIMITACIONES

Tanto la metodología de estudio como los criterios de intervención que se recogen en este documento puede extenderse a otro tipo de investigaciones que tengan como objetivo conocer el consolidante más idóneo para un determinado bien cultural en mortero u hormigón de cemento, teniendo en cuenta cada circunstancia en particular y adaptándolo a las necesidades concretas de cada obra y ubicación.

Dentro de las limitaciones de este trabajo podríamos destacar que no se ensaya ni el envejecimiento de los productos aplicados, ni la eficacia de cada consolidante en la protección de la armadura. Respecto a la armadura de acero, otros estudios más amplios podrían centrarse en la influencia de los tratamientos en la reducción de su velocidad de corrosión, tanto desde el punto de vista de la realcalinización del mortero con consolidantes con pH básico, como del efecto de la reducción de la permeabilidad al vapor de agua.

BIBLIOGRAFÍA

ABELL, A.B., WILLIS, K.L., LANGE, D.A. (1999): “Mercury intrusion porosimetry and image analysis of cement-based materials”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 211: 39-44.

ACHAL, V., MUKHERJEE, A. y SUDHAKARA REDDY, M. (2011): “Microbial Concrete: Way to Enhance the Durability of Building Structures”, *Journal of materials in civil engineering*, 23: 730-734.

ACI (1997): *Guide for Durable Concrete*, American Concrete Institute, Detroit, Michigan, USA (b).

ACI (1997): *Standard Practice for Curing Concrete. ACI Manual of Concrete Practice*, American Concrete Institute, Detroit, Michigan, USA: 308-392 (a).

ACOSTA RODRÍGUEZ, S. (1996): Tesis Doctoral: *La cera en pintura mural. Análisis e incorporación de los materiales sintéticos a la pintura a la cera*, Facultad de Humanidades y Ciencias Sociales, Universidad de la Laguna, Tenerife.

AFAM (Asociación Nacional de Fabricantes de Morteros) (2003): *Morteros. Guía General* (1ª Ed.), AFAM.

AGGELAKOPOULOU, E., CHARLES, P., ACERRA M.E., GARCIA, A.I., FLATT, R.J. y SCHERER, G.W. (2002): “Rheology optimization of Particle Modified Consolidants”, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 712: 15-20.

AGUILAR MUNDACA, R.P. (2007): Tesis Doctoral: *Determinación de la influencia de las nanomoléculas de sílice en el concreto frente a un factor que afecta a su durabilidad*, Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Universidad Austral de Chile.

AGUILERA, J., BLANCO-VARELA M.T. y MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. (2003): “Modelización termodinámica del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C, en sistema cerrado y abierto”, *Materiales de Construcción*, 53: 35-43.

AITEC (Associazione Italiana Tecnico Economica del Cemento) (1988): *Forme per il cemento : Sculture nel mondo dal 1920 a oggi: 25 de mayo-25 de junio 1988, Piazza dei Cavalieri di Malta e Parco S. Alessio*, Roma.

ALCALDE MORENO, M., VILLEGAS SÁNCHEZ, R., VALE PARAPAR, J.F. y MARTÍN PÉREZ, A. (1990): *Diagnosis y tratamiento de la piedra (alteración, consolidantes e hidrófugos)*, Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja”, Monografía, 400, ICCET/CSIC, Madrid.

ALEXANDER, M.G. (2005): “Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting”, *International Conference, ICCRR-1*, 21-23 de noviembre, Cape Town, South Africa: 35-37.

ALEXANDER, M.G. y MAGEE, B.J. (1999): "Durability performance of concrete containing condensed silica fume", *Cement and Concrete Research*, 29: 917-922.

ALGOZZINI, G., DOMÉNECH CARBÓ, M.T., ROIG SALOM, J.L., RIZZO, G. y ERCOLI, L. (2004): "Estudio Comparativo de Tratamientos de Consolidación. Aplicación a Rocas Calcareas y Calizas", *XV Congreso de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, 21-24 de Octubre, Murcia: 617-620.

ALONSO RODRÍGUEZ, F.J. (2002): *Porosimetría por inyección de mercurio*, Facultad de Geológicas, Universidad de Oviedo.

ALONSO, M.C. y LUZÁN, M.P. (1995): *Aplicaciones de las cenizas volantes en el campo de la construcción. Experiencia española*, Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja" (ICCET), CSIC, Madrid.

AL-OWEINI, R. y EL-RASSY, H. (2009): "Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{R}''\text{Si}(\text{OR}')_3$ precursors", *Journal of Molecular Structure*, 919 (1-3): 140-145.

ALTHÖFER, H. (1993): *La teoría de la restauración de arte contemporáneo*, Diputación Foral de Álava, Vitoria.

ÁLVAREZ DE BUERGO BALLESTER, M. y FORT GONZÁLEZ, R. (2001): "Basic methodology for the assessment and selection of water-repellent treatments applied on carbonatic materials", *Progress in Organic Coatings*, 43 (4): 258-266
<http://144.206.159.178/ft/885/46809/834060.pdf>.

AMBROSI, M., DEI, L., GIORNI, R., NETO, C. y BAGLIONI, P. (2001): "Colloidal particles of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: properties and applications to restoration of frescoes", *Langmuir*, 17 (14): 4251-4255.

AMOROSO, G. y FASSINA, V. (1983): "Stone decay and conservation: Atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection", *Materials Science monographs*, Nueva York.

ARCE, V.B. (2010): Tesis Doctoral: *Modificación y caracterización de nanopartículas de sílice. Reactividad con estados excitados*, Facultad de Ciencia Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

ARMAGHANI, J., LARSEN, T. y ROMANO, D. (1992): "Aspects of concrete strength and durability", *Transport Research Record*, 1335: 63-69.

ARROUDJ, K., ZENATI, A., NADJIB OUDJIT, M., BALI, A. y TAGNIT-HAMOU, A. (2011): "Reactivity of Fine Quartz in Presence of Silica Fume and Slag", *Engineering* 3 (6): 569-576

ASHURST, J. y DIMES, F.G. (1990): "The cleaning and treatment of limestone by the lime method" en Ashurst, J. y Dimes, F.G. (ed.), *Conservation of Building and Decorative Stone* (2ª ed.), Butterworth-Heinemann, Londres: 169-184.

ASTM E2167-01 (2008): *Standard guide for selection and use of stone consolidants*, West Conshohocken, Pa: ASTM International.

BAGEL, L. y ŽIVICA, V. (1997): "Relationship between pore structure and permeability of hardened cement mortars: on the choice of effective pore structure parameter", *Cement and Concrete Research*, 27 (8): 1225-1235.

BAGLIONI, P. y GIORGI, R. (2006): "Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage", *Soft Matter*, 2: 293-303.

BAGLIONI, P., CARRASCO VARGAS, R., CHELAZZI D., COLÒN GONZALEZ, M., DESPRAT, A. y GIORGI, R. (2006): "The Maya site of Calakmul: in situ preservation of wall paintings and limestone using nanotechnology", *IIC Congress*, Monaco: 162-169.

BAMFORTH, P.B. (1987): "The relationship between permeability coefficients for concrete obtained using liquid and gas", *Magazine of Concrete Research*, 39 (138): 3-11.

BARBARO, M., HERRERA URBINA, R., COZZA, C., FUERSTENAU, D. y MARABINI, A. (1997): "Flotation of oxidized minerals of copper using a new synthetic chelating reagent as collector", *International Journal of Mineral Processing*, 50 (4): 275-287.

BARNES, J.R., CLAGUE, D.H., CLAYDEN, N.J., DOBSON, C.M., HAYES, C.J. y GROVES, G.W. (1985): "Hydration of Portland cement followed by-²⁹ Si solid-state NMR spectroscopy", *Journal of Materials Science Letters*, 4: 1293-1295.

BASHEER, L., KROPP, J. y CLELAND, D.J. (2001): "Assessment of the durability of concrete from its permeation properties: a review", *Construction and Building Materials*, 15: 93-103.

BASHEER, P.A.M., CHIDIAC, S.E. y LONG, A.E. (1996): "Predictive models for deterioration of concrete structures", *Construction and Building Materials*, 10 (1): 27-37.

BAUDRY, M.T. (2005): *Sculpture, Méthode et vocabulaire*, Éditions du patrimoine (6^a Ed.).

BAYASI, Z. (1992): "Effects of fly ash on the properties of silica-fume concrete", *Concrete International*, 14 (4): 52-54.

BAYASI, Z. y ZHOU, J. (1993): "Properties of silica fume concrete and mortar", *ACI Materials Journal*, 90 (4): 349-356.

BENAVENTE, D. (2006): «Propiedades físicas y utilización de rocas ornamentales. Utilización de rocas y minerales industriales», <http://www.ehu.es/sem/seminario_pdf/SEMINARIO_SEM_2_123.pdf>, [fecha de acceso: 12-04-11]

BENAVENTE, D. (2006): «Propiedades físicas y utilización de rocas ornamentales. Utilización de rocas y minerales industriales», <http://www.ehu.es/sem/seminario_pdf/SEMINARIO_SEM_2_123.pdf>, [fecha de acceso: 12-04-11].

BENSTED, J. (1999): "Thaumasite- background and nature in deterioration of cements, mortars and concretes", *Cement and Concrete Composites*, 21 (2): 117-121.

BENSTED, J. y BARNES, P. (2002): *Structure and Performance of cements*, Applied Science (2^a Ed.), London.

BENSTED, J. y PRAKASH VARMA, S. (1974): "Some applications of infrared and Raman spectroscopy in cement chemistry. Part 2: Portland cement and its constituents", *Cement Technology*, 5 (4): 378-382.

BESLAND, M.P. (1989): Tesis Doctoral: *Synthèse et caractérisation de composés hétéropolisiloxanes. Application aux membranes d'hyperfiltration*, University of Montpellier.

BORGIOLI, L., CAMAITI, M. y ROSI, L. (2008): "Comportamento all'irraggiamento UV di nuovi formulati polimerici per il restauro", *Congresso "Lo stato dell'arte 6"*, Spoleto, Italia.

BORSOI, G., TAVARES, M., VEIGA, R., SANTOS SILVA, A. (2012): "Microestructural and physical-mechanical analyses of the performance of nanostructured and other compatible consolidation products for historical renders", *Materials and Technology*, 46 (3): 223-226.

BRANDI, C. (1988): *Teoría del Restauro*, Alianza, Madrid.

BRINKER, C. J. (1988): "Hydrolysis and condensation of silicates effects on structure", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100: 31-50.

BRUS, J. y KOTLIK, P. (1997): "Cracking of Organosilicone Stone Consolidants in Gel Form", *Studies in Conservation*, 41: 55-59.

BULCOURT, M. (1986): *De la conservation des oeuvres contemporaines*, *Conservation Restauration*, ICCROM, Paris.

BYE, G.C. (1999): *Portland Cement: Composition, Production and Properties*, Thomas Telford (2^a Ed.), Londres.

CABRERA GARRIDO, J.M. (1990): "Técnicas de valoración y protección de las figuraciones arquitectónicas en piedra" en ROIG-PICAZO, P. (ed.), *VIII Congreso de Conservación de Bienes Culturales*, 20-23 de septiembre, ICCROM, Valencia: 329-342.

CABRERA GARRIDO, J.M. (1997): "Reinterpretación de los factores de riesgo", *Cursos sobre el Patrimonio Histórico 2, VII cursos monográficos (julio-agosto) sobre el Patrimonio Histórico*, Reinosa: 245-265.

CABRERA GARRIDO, J.M. (1998): "Técnicas de valoración y protección de las figuraciones arquitectónicas en piedra" en Represa, I. (coord.), *Restauración arquitectónica* (vol. 1), Universidad de Valladolid: 283-300.

CADOT-LEROUX, L., VERGÈS-BELMIN, V., COSTA, D., DELGADO-RODRIGUES, J., TIANO, P., SNETHLAGE, R., SINGER, B., MASSEY, S. y DE WITTE, E. (2000): "Measuring the penetration depth of consolidating products: comparison of six methods" en FASSINA, V. (ed.), *9th International Congress on "Deterioration and Conservation of Stone"*, 19-24 de junio, Venecia: 361-369.

CAMAITI, M. (1991): “Controllo della reversibilità di trattamenti protettivi effettuati con polimeri fluorurati su materiali lapidei. Le pietre nell’architettura, struttura e superfici” en Biscontin, G. y Mietto, D. (eds.), *Atti del convegno di studi, Bressanone*, 25-28 de junio, Padua: 267-276.

CANMET/ACI (1987-2006): *International Conferences on Durability of Concrete*.

CAPPITELLI, F. y SORLINI, C. (2008): “Microorganisms attack synthetic polymers in items representing our cultural heritage”, *Applied and Environmental Microbiology*, 74 (3): 564-569.

CARBONELL DE MASY, M. (1993): *Conservación y Restauración de monumentos*, El autor (ed.), Barcelona.

CARDE, C. y FRANÇOIS, R. (1999): Effect of the leaching of calcium hydroxide from cement paste on mechanical and physical properties, *Cement and Concrete Composites*, 21 (3): 181-188.

CARDIANO, P., PONTERIO, R.C., SERGI, S., LO SCHIAVO, S., PIRAINO, P. (2005): “Epoxy-silica polymers as stone conservation materials”, *Polymer*, 46 (6): 1857-1864.

CARMONA-QUIROGA, P.M. (2010): Tesis Doctoral: *Estudio del comportamiento de dos tratamientos antigraffiti como protectores de materiales de construcción: interacción antrigraffiti-substrato, propiedades y durabilidad*, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid.

CARMONA-QUIROGA, P.M. MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S., SOBRADOS, I. y BLANCO-VARELA, M.T. (2010): “Interaction between two anti-graffiti treatments and cement mortar (paste)”, *Cement and Concrete Research*, 40 (5): 723-730.

CARNEADO MORENO, A. (2009): Master Tesis: *Estudio técnico-económico de una fábrica de cemento Portland para la obtención de 1.000.000 de TM al año*, Ingeniería Química, Universitat Politècnica de Catalunya.

CARTA DE CRACOVIA (2000): «Principios para la conservación y restauración del patrimonio construido», <http://ipce.mcu.es/pdfs/2000_Carta_Cracovia.pdf>, [Fecha de acceso: 2-10-2013].

CARTA DE VENECIA (1964-5): Carta Internacional para la conservación y restauración de monumentos y sitios. *II Congreso Internacional de Arquitectos y Técnicos de Monumentos Históricos*. ICOMOS. Venecia.

CARTA DEL RESTAURO (1987): «Carta de la conservación y restauración de los objetos de arte y cultura»: <http://ipce.mcu.es/pdfs/1987_Carta_BienesMuebles-Italia.pdf>, [Fecha de acceso: 7-02-2012].

CARU CASTRO, A.A. (2007): Tesis Doctoral: *Caracterización acústica de materiales*, Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Universidad Austral de Chile.

CASADIO, F. y TONIOLO, L. (2004): "Polymer treatments for stone conservation: methods for evaluating penetration depth", *Journal of the American Institute for Conservation*, 43: 1-19.

CASALI, R.A., CARAVACA, M.A., ACEVEDO, C., MIÑO, J.C., BIZZOTO, M. y TORRA, R. (2007): "Predicción de la Resistencia a la Compresión y Determinación de Propiedades Estructurales a partir de Ensayos no Destructivos", *IV Conferencia Panamericana de END*, Octubre, Buenos Aires.

CASALI, R.A., PALACIOS, W., ACEVEDO, C., MIÑO, J.C., CARAVACA, M.A. y BIZZOTTO, M. (2001): «Estudio de resonancias acústicas en barras prismáticas de mortero», <<http://www.unne.edu.ar/Web/cyt/cyt/2001/8-Exactas/E-026.pdf>>, [Fecha de acceso: 19-08-2013].

CASELLI, A y KAGI, D. (1995): "Methods used to evaluate the efficacy of consolidants on an Australian sandstone" en Laenen, M., Laurenzi Tabasso; ICCROM (eds.), *Methods of Evaluating Products for the Conservation of Porous Building Materials in Monuments; International Colloquium, Rome*, 19-21 de junio, Roma: 121-30.

CEMEX (2004): "La roca artificial. Arquitecturas de concreto", *Revista El mundo del concreto*, 3: 4-6. http://fians.uat.edu.mx/CetraTec/PAGINA%20WEB%20CETRATET/REVISTA_SEPTIEMBRE_FINAL.pdf

CHAROLA, A.E., ROSSI-MANARESI, R., KOESTLER, R.J., WHEELER, G. y TUCCI, A. (1984): "SEM-examination of limestones treated with silanes or prepolymerized silicon resin in solution", *Adhesives and consolidants: Contributions to the 1984 IIC Congress*, IIC, Paris: 182-184 (a).

CHAROLA, A.E., WHEELER, G.E., GREUND, G.G. (1984): "The influence of relative humidity in the polymerization of methyl trimethoxy silane", *Adhesives and consolidants: Contributions to the 1984 IIC Congress*, IIC, Paris: 177-181 (b).

CHELAZZI, D., POGGI, G., JAIDAR, Y., TOCCAFONDI, N., GIORGI, R. y BAGLIONI, P. (2012): "Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials", *Journal of Colloid and Interface Science*, 392: 42-9.

CHEN, J.J., THOMAS, J.J., TAYLOR, H.F.W. y JENNINGS, H.M. (2004): "Solubility and structure of calcium silicate hydrate", *Cement and Concrete Research*, 34 (9): 1499-1519.

CHIANTORE, O. y LAZZARI, M. (2001): "Photo-oxidative stability of Paraloid acrylic protective polymers", *Polymer*, 42 (1): 17-27.

CHIANTORE, O. y RAVA, A. (2012): *Conserving Contemporary Art. Issues, Methods, Materials and Research*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles.

CHOI Y.S. y YANG, E.I. (2011): "Characteristics of Pore Structures and Compressive Strength in Calcium Leached Concrete Specimens", *Journal of the Korea Concrete Institute*, 23 (5): 647-656.

CHOQUETTE, P.W. y PRAY, L.C. (1970): "Geology nomenclature and classification of porosity sedimentary carbonates", *AAPG Bulletin*, 54: 207-250.

CLAISSE, P.A. (2005): "Transport properties of concrete", *Concrete International*, 27 (1): 43-48.

CLAISSE, P.A., ELSAYAD, H.A. y SHAABAN, I.G. (1997): "Absorption and sorptivity of cover concrete", *Journal of Mater's degree in Civil Engineering*, 9 (3), 105-110.

CLAISSE, P.A., ELSAYAD, H.I. y GANJIAN, E. (2009): "Water vapour and liquid permeability measurements in cementitious samples", *Advances in Cement Research*, 21 (2): 83-89.

CLIFTON, J.R. (1984): "Laboratory of evaluation of stone consolidants. Adhesives and Consolidants", *Tenth International Congress of the International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*, Paris: 151-155.

COATES, J. (2000): "Interpretation of Infrared Spectra, a practical approach", en Meyers, R.A. (ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, Reino Unido.

COBO ESCAMILLA, A. (2001): Tesis Doctoral: *Comprobación de la eficacia de la realcalinización y de la extracción electroquímica de cloruros como métodos de rehabilitación de las estructuras corroídas de hormigón armado*, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid.

COHEN, J.L. (1996): *Mies Van Der Rohe*, E. y Spon F.N., Hong Kong.

COLLADO, F.J. y MEDINA-FLÓREZ, V.J. (2009): "Uso de la colorimetría para la caracterización y control de materiales: aplicaciones en el estudio de morteros de fábrica y revestimiento de construcciones históricas", *Red Temática del CSIC de Patrimonio Histórico y Cultural Décima Reunión La Ciudad Histórica: Espacio de Encuentro de las Humanidades y las Ciencias Experimentales*, 14-17 de octubre, Granada.

COMMISSION 25-PEM PROTECTION ET ÉROSION DES MONUMENTS (1980): "Water absorption under low pressure (pipe method)", RILEM, Paris, *Matériaux de Constructions*, 13 (75): 201-205.

COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE (CIE) (1986): *Colorimetry*, Bureau central de la CIE, Paris.

CONG, S. y KIRKPATRICK, R.J. (1993): "¹⁷O and ²⁹Si MAS NMR study of *b*-C₂S hidration and the structure of calcium-silicate hydrates", *Cement and Concrete Research*, 23: 1065-1077.

CONG, X. y KIRKPATRICK, R.J. (1996): "²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate", *Advanced Cement Based Materials*, 3 (3): 144-56.

CONSIDINE, B., WOLFE, J., POSNER, K. y BOUCHARD, M. (2010): *Conserving outdoor sculpture*, Getty Publications, Los Angeles.

COURARD, L., GUILLARD, A., DARIMONT, A., BLEUS, J.M. y PAQUET, P. (2012): "Pathologies of concrete in Saint-Vincent Neo-Byzantine Church and Pauchot reinforced artificial Stone", *Construction and Building Materials*, 34 (1): 201-210.

COWIE, J. y GLASSER, F.P. (1991): "The reactions between cement and natural waters containing dissolved carbon dioxide", *Advance Cement Research*, 4 (15): 119-134.

CRAMMOND, N.J. y NIXON, P.J. (1993): "Deterioration of concrete foundation piles as a result of thaumasite formation", *6th International conference: durability of building materials and components. Deterioration, protection, environment.* (vol.1): 295-305.

CROFT, C. (2005): *Arquitectura en hormigón*, Art Blume, Barcelona.

CTS (2012): <<http://www.ctseurope.com/dettaglio-news.php?id=118>> [Fecha de acceso: 15-8-2012].

DAMIDOT, D. y GLASSER, F.P. (1995): "Thermodynamic investigations of the CaO-Al₂O₃-CaSO₄-CaCO₃-H₂O closed system at 25°C and influence of Na₂O", *Advance Cement Research*, 7 (27): 129-134.

DANIELE, V., TAGLIERI, G. y QUARESIMA, R. (2008): "The nanolimes in Cultural Heritage conservation: Characterisation and analysis of the carbonatation process", *Journal of Cultural Heritage*, 9 (3): 294-301.

D'ARMADA, P. y HIRST, E. (2012): "Nano-lime for consolidation of plaster and stone", *Journal of Architectural Conservation*, 18 (1): 63-80.

DAY, R. y MARSH, B.K. (1988): "Measurement of porosity in blended cement pastes", *Cement and Concrete Research*, 18 (1): 63-73.

DE ARCAUTE MARTÍNEZ, E.R. (2001): "Aproximación al estudio de las obras de arte contemporáneo", *PH Boletín*, 9 (35): 112-121.

DE FERRIA, L., PAOLO LOTTICI, P., LORENZI, A., MONTENERO, A., SALVIOLI-MARIANI, E. (2011): "Study of silica nanoparticles - polysiloxane hydrophobic treatments for Stone-based monument protection", *Journal of Cultural Heritage*, 12 (4): 356-363.

DE MUYNCK, W., COX, K., DE BELIE, N. y VERSTRAETE, W. (2008): "Bacterial carbonate precipitation as an alternative surface treatment for concrete", *Construction and Building Materials*, 22 (5): 875-885.

DE WITTE, E., DE CLERCQ, H., VAN HEES, R.P.J., KOEK, J., BINDA, L. BARONIO, G., FERRIERI, D. (1998): "Measurements techniques" en van Hees, R.P.J. (ed.), *Evaluation of the performance of surface treatments for the conservation of historic brick masonry*, *Research Report*, 7, European Commission, Bruselas: 69-88

DEI, L. y SALVADORI, B. (2006): "Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay", *Journal of Cultural Heritage*, 7 (2): 110-115.

DEL AGUILA GARCÍA, A. (1999): "Patología de fachadas prefabricadas de hormigón" en MUNILLA-LERÍA (eds.), *Tratado de Rehabilitación (vol. 4) (Patología y técnicas de intervención. Fachadas y cubiertas)*: 193-204.

DELGADO RODRÍGUES, J., FERREIRA PINTO, A.P., CHAROLA, A.E., AIRES-BARROS, L. y HENRIQUES, F.M.A. (1998): "Selection of consolidants for use on the Tower of Belém", *International Journal for Restoration of Buildings and Monuments*, 4 (6): 653-666.

DHEILLY, R.M., TUDO, J., SEBARBI, Y. y QUENEUDEC, M. (2002): "Influence of storage conditions on the carbonation of powdered $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ", *Construction and Building Materials*, 16 (3): 155-161.

DIAMOND, S. (2000): "Mercury porosimetry. An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials", *Cement and Concrete Research*, 30 (1): 1517-1525.

DOEHNE, E. y PRICE, C.A. (2010): «Stone Conservation. An overview of current research. Research in conservation. The Getty Conservation Institute, EE.UU.» <http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/stoneconservation.pdf> [Fecha de acceso: 2-07-2012].

DOERNER, M. (1986): *Los materiales de pintura y su empleo en el arte*, Reverté (4ª Ed.), Barcelona.

DOMINGO, C., ÁLVAREZ DE BUERGO, M., SÁNCHEZ-CORTÉS, S., FORT, R., GARCÍA-RAMOS, J.V. y GOMEZ-HERAS, M. (2008): "Possibilities of monitoring the polymerization process of silicon-based water repellents and consolidants in stones through infrared and Raman spectroscopy", *Progress in Organic Coatings*, 63: 5-10.

DUBY, G. y DABAL, J.L. (1986): *Sculpture. From Antiquity to the Present day*, Taschen (2010), (vol. 2), Englewood Cliffs, New York.

DURÁN SUÁREZ, J.A. (1996): *Estudio de consolidantes y protectivos para restauración de material pétreo*, Dpto. de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada.

EABORN, C. (1960): *Organosilicon Compounds*, Butterworths, Londres.

EL SOKKARY, T.M., ASSAL, H.H. y KANDEEL, A.M. (2004): "Effect of silica fume or granulated slag on sulphate attack of ordinary Portland and alumina cement blend", *Ceramic International*, 30 (2): 133-138.

EL-DIEB, A.S. y HOOTON, R.D. (1994): "Evaluation of the Katz-Thompson Model for estimating the water permeability of cement-based materials from mercury intrusion porosimetry data", *Cement and Concrete Research*, 24 (3): 443-455.

EL-TURKI, A., BALL, R.J. y ALLEN, G.C. (2007): "The influence of relative humidity on structural and chemical changes during carbonation of hydraulic lime", *Cement and Concrete Research*, 37 (8): 1233-1240.

ESBERT ALMANY, R.M., GROSSI, C.M., ORDAZ, J., ALONSO, F.J., RUIZ, L. y MARCOS, R.M. (1992): “La conservación de la piedra de la fachada del antiguo hospicio Provincial de Oviedo”, *Congreso Internacional de Rehabilitación del patrimonio arquitectónico y edificación*, Tenerife: 118-122.

ESBERT ALMANY, R.M. y LOSADA ARANGUREN, J.M. (2003): “Criterios de intervención en materiales pétreos”, *Conclusiones de las Jornadas celebradas en febrero de 2002 en el Instituto del Patrimonio Histórico Español. Bienes Culturales. Revista del IPHE*, 2 (Anexo).

ESBERT ALMANY, R.M., ORDAZ, J., ALONSO, F.J. y MONTOTO, M. (1997): *Manual de diagnosis y tratamiento de materiales pétreos y cerámicos*, Col·legi d'Aparelladors i Arquitectes Tècnics, Barcelona.

ESBERT, R. y ALONSO SÁNCHEZ, J. (1995): “Hidrofugación de rocas carbonatadas porosas: Propiedades que controlan su eficacia”, *Materiales de Construcción*, 45 (237): 15-30.

ESCALANTE, M., VALENZA, J. y SCHERER, G. (2000): “Compatible consolidants from particle-modified gels” en Fassina, V. (ed.), *9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Venecia (vol. 2), Amsterdam-Nueva York: 459-65.

ESCUADERO, A. (2004): “Resonancia magnética nuclear aplicada al estado sólido”, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 2: 27-36.

ESTEL 1000: «Ficha técnica del producto ESTEL 1000», <http://www.ctseurope.com/attachment/%7B93B19956-B81C-46D8-A7AD-B52815FA1206%7D_Estel%201000_tec.pdf>, [Fecha de acceso: 04/05/2012].

EUN KYUNG, K., WON, J., KIM, J.J., SOO KANG, Y. y DUG KIM, S. (2008): “TEOS/ GPTMS/ silica nanoparticle solutions for conservation of Korean heritage stones”, *11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 15-20 de septiembre, Torun, Polonia: 915-923.

FAUCON, P., DELAYE, J.M., VIRLET, J., JACQUINOT, J.F. y ADENOT, F. (1997): “Study of the structural properties of the C–S–H(I) by molecular dynamics simulation”, *Cement and Concrete Research*, 27 (10): 1581-1590.

FAVARO, M., MENDICHI, R., OSSOLA, F., RISSO, U., SIMON, S., TOMASIN, P. y VIGATO, P.A., (2006): “Evaluation of polymers for conservation treatments of outdoor exposed stone monuments. Part I: Photo-oxidative weathering”, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (12): 3083-3096.

FAVARO, M., MENDICHI, R., OSSOLA, F., RUSSO, U., SIMON, S., TOMASIN, P. y VIGATO, P.A. (2007): “Photooxidative and salt-induced weathering of acrylic-silicone mixtures”, *Polymer Degradation and Stability*, 92 (3): 335-351.

FELDMAN, R.F. y BEAUDOIN, J.J. (1991): “Pretreatment of hardened hydrated cement pastes for mercury intrusion measurements”, *Cement and concrete research*, 21 (2-3): 297-308.

FERNÁNDEZ-CARRASCO, L. y VÁZQUEZ, T. (1996): “Aplicación de la espectroscopía infrarroja al estudio de cemento aluminoso”, *Materiales de Construcción*, 46 (241): 53-65.

FERNÁNDEZ JIMÉNEZ, A. y PALOMO SÁNCHEZ, A. (2010): “Caracterización del cemento por ^{29}Si y ^{27}Al RMN-MAS. Estado del arte”, *Cemento Hormigón*, 936: 12-20.

FERREIRA, A.P. y DELGADO, J. (2008): “Stone consolidation: The role of treatment procedures”, *Journal of Cultural Heritage*, 9 (1): 38-53.

FERRER, N. (2005): “Comparación de diversos métodos de análisis basados en la espectroscopía infrarroja, y su aplicación a la caracterización de muestras procedentes del patrimonio cultural”, *II Congreso del GEIIC. Investigación en Conservación y Restauración*, MNAC, 9-11 de noviembre, Barcelona: 101-108.

FORSYTH, M. (2008): *Materials and Skills for Historic Building Conservation*, Blackwell Publishing Ltd., Oxford.

FORT, R. (1996): “El agua en los materiales pétreos: comportamiento” en Mingarro, F. (ed.), *Degradación y conservación del Patrimonio Arquitectónico*, Ed. Complutense, Madrid: 237-248.

FORT, R. (2007): “Polímeros sintéticos para la conservación de materiales pétreos” en Pérez-Monserrat, E.M., Gómez-Heras, M., Álvarez de Buergo, M., Fort, R. (eds.), *Ciencia, Tecnología y Sociedad para una conservación sostenible del patrimonio pétreo*, Dpto. Publicaciones Universidad Popular José Hierro, San Sebastián de los Reyes, Madrid: 71-82.

FORT, R. (2012): “Tratamientos de conservación y restauración de geomateriales: tratamientos de consolidación e hidrofugación”, *La conservación de los geomateriales utilizados en el patrimonio*, Programa Geomateriales, Madrid: 125-132.

FORT, R. y ÁLVAREZ, M. (2011): “Aplicación de nanopartículas a la consolidación del patrimonio pétreo”, *La Ciencia y el Arte II: Ciencias experimentales y conservación del patrimonio*, Ministerio de Cultura, Madrid: 39-57.

FRANZONI, E., PIGINO, B., LEEMANN, A. y LURA, P. (2013): “Use of TEOS for fired-clay bricks consolidation”, *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 47 (7): 1175-1184.

FRATTOLILLO, A., GIOVINCO, G., MASCOLO, M.C. y VITALE, A. (2005): “Effects of hydrophobic treatment on thermophysical properties of lightweight mortars”, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 30 (1): 27-35.

GADSDEN, J.A. (1975): *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*, Butterworth, Londres.

GAO, G.M., ZOU, H.F., GAN, S.C., LIU, Z.J., AN, B.C., XU, J.J. y LI, G.H. (2009): “Preparation and properties of silica nanoparticles from oil shale ash”, *Powder Technology*, 191 (1-2): 47-51.

GARCÍA-GARMILLA, F., RODRÍGUEZ-MARIBONA, I., CANO, M., ZALBIDE, M., IBÁÑEZ-GÓMEZ, J.A., OSA-CHANS, E. y GARÍN, S. (2002): “Comparación analítica de dos consolidantes comerciales aplicados en areniscas eocenas de monumentos de los siglos XVI y XIX en San Sebastián (norte de España)”, *Materiales de construcción*, 52 (266): 5-18.

GARCÍA DE MIGUEL, J.M. (2009): *Tratamiento y conservación de la piedra, el ladrillo y los morteros en monumentos y construcciones*, CGATE, Madrid.

GARCÍA GONZÁLEZ, A. (2009): “Reflexiones sobre la conservación del arte contemporáneo y su aportación a la historia del arte”, *Ge-conservación*, 0: 133-139.

GARCÍA P.N., SÁNCHEZ DE ROJAS, M.I. y FRÍAS, M. (1989): “The colour of the sandstone from the whole Cathedral of Salamanca”, *Proc. Int. Symp. on Conservation of Stone*, Bologna: 713-729.

GARCÍA, I., HERAS, E., PUERTAS, F., OTEIZA, I., MARTÍN-CONSUEGRA, F. y LEGARRA, J. (2009): “Test on mortars and concrete made with seashells as aggregate. Case study in Mauritania”, *11th International Conference on Non-conventional Materials and Technologies (NOCMAT 2009)*, 6-9 de septiembre, Bath, Reino Unido: 436-439.

GARCÍA, O. y MALAGA, K. (2012): “Definition of the procedure to determine the suitability and durability of an anti-graffiti product for application on cultural heritage porous materials”, *Journal of Cultural Heritage*, 13: 77-82.

GARCÍA, P.N., SÁNCHEZ DE ROJAS, M.I. y FRÍAS, M. (1999): “Medidas de color en diferentes materiales de construcción. La restauración en edificios de arenisca”, *Materiales de Construcción*, 49 (253): 29-45.

GARCÍA-GARMILLA, F., RODRÍGUEZ-MARIBONA, I., CANO, M., ZALBIDE, M., IBÁÑEZ-GÓMEZ, J.A., OSA-CHANS, E. y GARÍN, S. (2002): “Comparación analítica de dos consolidantes comerciales aplicados en areniscas eocenas de monumentos de los siglos XVI y XIX en San Sebastián (norte de España)”, *Materiales de construcción*, 52 (266): 5-18.

GARCÍA-LODEIRO, I., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., BLANCO, M.T. y PALOMO, A. (2008): “A FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H”, *Journal of Sol-Gel Science Technology*, 45 (1): 63-72.

GARCÍA-LODEIRO, I., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., SOBRADOS, I., SANZ, J. y PALOMO, A. (2012): “C-S-H gels: interpretation of ²⁹Si MAS-NMR spectra”, *Journal of American Ceramic Society*, 95 (4): 1440-1446.

GESOGLU, M. y GÜNEYISI, E. (2011): “Permeability properties of self-compacting rubberized concretes”, *Construction and Building Materials*, 25 (8): 3319-3326.

GIANNELIS, E.P. (1998): “Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications”, *Applied Organometallic Chemistry*, 12 (10-11): 675-680.

GIORGI, R., BOZZI, C., DEI, L., GABBIANI, C.H., NINHAM, B.W. y BAGLIONI, P. (2005): "Nanoparticles of $Mg(OH)_2$: Synthesis and application to paper conservation", *Langmuir*, 21 (16): 8495-8500.

GIORGI, R., CHELAZZI, D., FRATINI, E., LANGER, S., NIKLASSON, A., RADEMAR, M., SVENSSON, J.E., y AGLIONI, P. (2009): "Nanoparticles Of Calcium Hydroxide For Wood Deacidification: Decreasing The Emissions Of Organic Acid Vapors In Church Organ Environments", *Journal of Cultural Heritage*, 10: 206-213.

GISBERT AGUILAR, J. (2009): *Caracterización y restauración de materiales pétreos en arquitectura, escultura y arqueología* (Tomos I y II), Fundación Uncastillo, Universidad de Zaragoza.

GISBERT AGUILAR, J., BUJ, O. y COLUCCI, F. (2007): "Automatización de los ensayos de absorción y desorción en materiales pétreos consolidados con el objetivo de valorar las variaciones en su sistema poroso", *III Congreso del GEHC, Marzo*, Oviedo: 383-386.

GÓMEZ DE TERREROS GUARDIOLA, G., ALCALDE MORENO, M. (2000): *Metodología de estudio de la alteración y conservación de la piedra monumental*, Universidad de Sevilla (Ed.).

GÓMEZ GONZÁLEZ, M.L. (2009): "Consolidantes, hidrofugantes y adhesivos de los materiales pétreos: propiedades y características" en Aguilar, J. (ed.), *Caracterización y restauración de materiales pétreos en arquitectura, escultura y arqueología* (Tomo II), Fundación Uncastillo, Universidad de Zaragoza.

GÓMEZ-HERAS, M. (2012): "La temperatura en los materiales del patrimonio" en Programa Geomateriales (CSIC-UCM), *La conservación de los geomateriales utilizados en el patrimonio*, Madrid: 87-95. <http://hdl.handle.net/10261/46731>.

GÓMEZ-VILLALBA, L.S., LÓPEZ ARCE, P., ÁLVAREZ DE BUERGO, M., FORT, R. (2012): "Atomic defects and their relationship to aragonite-calcite transformation in portlandite nanocrystal carbonation", *Crystal Growth & Design*, 12 (10): 4844-4852.

GÓMEZ-VILLALBA, L.S., LÓPEZ-ARCE, P., FORT, R. y ÁLVAREZ, M. (2010): "La aportación de la nanociencia a la conservación de bienes del patrimonio cultural", *Revista Patrimonio Cultural de España*, Monográfico: Patrimonio e innovación, Ministerio de Cultura, 4: 43-55.

GONZÁLEZ FERNÁNDEZ, J.A. y MIRANDA VIDALES, J. (2007): *Corrosión en las estructuras de hormigón armado: fundamentos, medida, diagnosis y prevención*, CSIC, Madrid.

GONZÁLEZ, J.A. (1989): *Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas*, Centro nacional de investigaciones metalúrgicas (CNIM-CSIC), Madrid.

GONZÁLEZ-VARAS, I. (2000): *Conservación de bienes culturales. Teoría, historia, principios y normas*, Manuales Arte Cátedra (2ª Ed.), Madrid: 104-113.

GOTO, S. y ROY, D.M. (1981): "The effect of w/c ratio and curing temperature on the permeability of hardened cement paste", *Cement and Concrete Research*, 11 (4): 575-579.

GRASSI, S., FAVARO, M., TOMASIN, P. y DEL, L. (2009): "Nanocontainer aqueous systems for removing polymeric materials from marble surfaces: A new and promising tool in cultural heritage conservation", *Journal of Cultural Heritage*, 10 (3): 347-355.

GRATTAN-BELLEW, P.E. (1996): "Microstructural investigation of deteriorated Portland cement concretes", *Construction and Building Materials*, 10 (1): 3-16.

GREENSPAN, L. (1977): "Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions", *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, 81 A (1): 89-96.

GRIFFIN, A.H. y BEAVIS, M. (1991): *Fire resistance of prestressed concrete*, Buchanan, A.H, University of Canterbury.

GRISSOM, C.A. y WEISS, N.R. (1981): "Alkoxysilanes in the conservation of art and architecture: 1861-1981", *Art and Archaeology Technical Abstracts*, 18 (1): 150-202.

GRUBE, H. y LAWRENCE, C.D. (1984): "Permeability of concrete to oxygen", *RILEM Seminar, Durability of concrete structures under normal outdoor Exposure* (26-29 de marzo), Hanover: 68-79.

GRUPO CEAC (2001): *Nueva Enciclopedia del encargado de obras*, Materiales de construcción, CEAC, Perú.

HALAMICKOVA, P., DETWILER, R.J., BENTZ, D.P. y GARBOTZI, E.J. (1995): "Water permeability and chloride ion diffusion in Portland cement mortars: relationship to sand content and critical pore diameter", *Cement and Concrete Research*, 25 (4): 790-802.

HANNA, R. y SU, G.J. (1964): "Infrared absorption spectra of sodium silicate glasses from 4 to 40 microns", *Journal of the American Ceramic Society*, 47 (12): 597-601.

HANNA, R.A., BARRIE, P.J., CHEESEMAN, C.R., HILLS, C.D., BUCHELER, P.M. y PERRY, R. (1995): "Solid State ²⁹Si and ²⁷Al NMR and FTIR study of cement pastes containing industrial wastes and organics", *Cement and Concrete Research*, 25 (7): 1435-1444.

HANNA, S.B. (1984): "The use of organo-silanes for the treatment of limestone in an advanced state of deterioration", *Adhesives and consolidants: Contributions to the 1984 IIC Congress*, Paris: 171-176.

HARTT, F. (1989): *Arte. Historia de la pintura, escultura y arquitectura*, Akal, Madrid.

HA-WON, S., JONG-CHUL, J., VELU, S. y KEUN-JOO, B. (2007): "An estimation of the diffusivity of silica fume concrete", *Building and Environment*, 42 (3): 1358-1367.

HEDGECOE, J. (2005): *Henry Moore. Una visión monumental*, Taschen, Singapur.

HELENE, P. y PEREIRA, F. (2005): «*Manual de rehabilitación de estructuras de hormigón. Reparación, Refuerzo y Protección* (Ed. Rehabilitar)», < <http://es.scribd.com/doc/35762562/>

Manual-Rehabilitacion-de-Estructuras-Hormigon-Reparacion-Refuerzo>, [Fecha de acceso: 12-10-2010].

HERNÁNDEZ OLIVARES, F. (1999): “Comportamiento al fuego de elementos constructivos. Estudio particular de hormigón y del acero” en Munilla-Lería (eds.), *Tratado de Rehabilitación* (vol. 3) (*Patología y técnicas de intervención. Elementos estructurales*): 439-464.

HOUVENAGHEL, G. y CARMELIET, J. (2001): “Dynamic Contact Angles, Wettability and Capillary Suction of Hydrophobic Porous Materials” en *Hydrophobe III: 3rd International Conference on Surface technology with water Repellent Agents*, Aedification Publishers: 191-200.

HUGHES, D.C. (1985): “Pore structure and permeability of hardened cement paste”, *Magazine of Concrete Research*, 37 (133): 227-233.

HUGHES, T.L., METHVEN, C.M., JONES, T.G.J., PELHAM, S.E., FLETCHER, P. y HALL, C. (1995): “Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy”, *Advanced Cement Based Materials*, 2 (3): 91-104.

ICCROM (1982): “Mortars, cements and grouts used in the conservation of historic buildings”; *Symposium 3-6.11.1981*, Roma: 311-329.

IDORN, G.M., JOHANSEN, V. y THAULOW, N. (1992): "Assessment of causes of cracking in concrete", *Materials Science of Concrete*, 3: 71-104.

ILLESCAS, J. (2012): Tesis Doctoral: *Nuevos nanomateriales para la conservación del patrimonio monumental andaluz*, Departamento de Química Física (Grupo TEP-243), Universidad de Cádiz.

ILLESCAS, J.F. y MOSQUERA, M.J. (2011): “Surfactant-Synthesized PDMS/Silica Nanomaterials Improve Robustness and Stain Resistance of Carbonate Stone”, *The Journal of Physical Chemistry*, 115 (30): 14624-14634.

ÍÑIGO, A.C., VICENTE-TAVERA, S. y RIVES, V. (2006): “Diseño estadístico aplicado a las propiedades hídricas como control de tratamientos de consolidación y/o hidrofugación sobre granitos”, *Materiales de Construcción*, 56 (281): 19-30.

INSTRUCCIÓN RC-03: Instrucción para la Recepción de Cementos "RC-03". REAL DECRETO 1797/2003 de 26-DIC. B.O.E.: 16-ENE-2004.

JEONG, H.J., KIM, D.K., LEE, S.B., KWON, S.H. y KADONO, K. (2001): “Preparation of Water-Repellent Glass by Sol–Gel Process Using Perfluoroalkylsilane and Tetraethoxysilane”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 235 (1): 130-134.

Ji, T. (2005): “Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂”, *Cement and Concrete Research*, 35 (10): 1943-1947.

JOHANSEN, V., THAULOW, N. y SKALNY, J. (1995): *Chemical degradation of concrete*, Transportation Research Board, Washington, D.C.

- JORAY, M. (1977): *Concrete in Contemporary Art*, Du Griffon (vol. 1 y 2), Suiza.
- KARATASIOS, I., THEOULAKIS, P., KALAGRI, A., SAPALIDIS, A. y KILILOGLOU, V. (2009): "Evaluation of consolidation treatments of marly limestones used in archaeological monuments", *Construction and Building Materials*, 23 (8): 2803–2812.
- KATZ, A.J. y THOMPSON, A.H. (1986): "Quantitative prediction of permeability in porous rock", *Physical Review B*, 34 (11): 8719-8181.
- KIM, E.J., WON, J., DO, J.Y., DIN, S.D. y DANG, Y.S. (2009): "Effects of silica nanoparticle and GPTMS addition on TEOS-based stone consolidants", *Journal of Cultural Heritage*, 10 (2): 214-221.
- KIM, M.T. (2000): "Deposition kinetics of silicon dioxide from tetraethylorthosilicate by PECV", *Thin Solid Films*, 360 (1-2): 60-68.
- KÓNICA MINOLTA: «Equipo Minolta Multi Gloss». <http://sensing.konicaminolta.us/products/micro-tri-gloss-268-gloss-meter/support/MicroTRI_Gloss268_Manual.pdf>, [Fecha de acceso: 19-11-2013].
- KROUSTALLIS, S.K. (2008): *Diccionario de Materias y Técnicas (I. Materias). Tesoro para la descripción y catalogación de bienes culturales*, Ministerio de Cultura, Secretaría General Técnica, Madrid, <<http://www.mcu.es/museos/MC/Tesoros/Materias/Capitulos.html>>, [Fecha de acceso: 4-10-2013].
- KUMAR, T. y BHATTARCHAJEE, B. (2003): "Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete", *Cement and Concrete Research*, 33 (1): 155-164.
- KUS, H. (2002): Tesis Doctoral: *Long-term performance of water repellants on rendered autoclaved aerated concrete*, Royal Institute of Technology of Stockholm, Universidad de Gävle, Suecia. <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:9203/FULLTEXT01.pdf>.
- LAUBSCH, H. (1979): *Con la brocha y la pintura*, Reverté, Barcelona.
- LAWRENCE, C.D. (1985): *Permeability and protection of reinforced concrete*, Cement and Concrete Association (eds.), Londres, Reino Unido.
- LAZZARINI LORENZO, K. y LAURENZI-TABBASSO, M.L. (1986): *Il restauro della pietra*. CEDAN. Ed. Dott., Antonio Milani, Italia.
- LEE, I., HANG, S.W., CHOI, H.J. y KIM, K. (2001): "Nanoparticle-Directed Crystallization of Calcium Carbonate", *Advanced Materials*, 13 (21): 1617-1620.
- LENZA, R.F.S. y VASCONCELOS, W.L. (2001): "Structural evolution of silica sols modified with formamide", *Materials Research*, 4 (3): 175-179.
- LEWIN, S.Z. (1982): "The mechanism of masonry decay through crystallization" en *Conservation of Historic Stone Buildings and Monuments*, National Academy Press, Washington, D.C.: 120-144.

LI, H., XIAO, H.G., YUAN, J. y OU, J.P. (2004): "Microstructure of cement mortar with nanoparticles", *Composites Part B*, 35 (2): 185-189.

LI, S. y ROY, D.M. (1986): "Investigation of relations between porosity, pore structure, and Cl^- diffusion of fly ash and blended cement pastes", *Cement and Concrete Research*, 16 (5): 749-759.

LICCHELLI, M., WETHTHIMUNI, M. y ZANCHI, C. (2011): "Nanoparticles for the consolidation of Lecce Stone", *XXIV Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana*, 11-16 de septiembre, Lecce, Italia.

LIMPO, J., RUBIO, J., OTEO, J.L. (1993): "Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 32 (1): 21-35.

LIN, D.F. y TSAI, M.C. (2006): "The Effects of Nanomaterials on Microstructures of Sludge Ash Cement Paste", *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56 (8): 1146-1154.

LING, H., MAIQIAN, N. y GUOZHENG, L. (2008): "Preparation and feasibility analysis of fluoropolymer to the sandstone protection", *Progress in Organic Coatings*, 62 (2): 206-213.

LIN-VIEN, D., COLTHUP, N.B., FATELEY, W.G. y GRASSELLI, J.G. (1991): *The handbook of infrared and Raman characterisation of organic molecules*, Academic Press, Nueva York.

LITHMAN, K. y RIECKEN, B. (1995): "Stone –protecting agents and their chemical behaviour under the influence of weathering" en Laurenzi Tabasso, M.; ICCROM (eds.), *Methods of Evaluating Products for the Conservation of Porous Building Materials in Monuments: International Colloquium*, 19-21 de junio, Roma: 349-357.

LLAMAS PACHECO, R. (2006): *Nuevos avances metodológicos para la conservación del arte no convencional*, Arché, Valencia.

LLAMAS PACHECO, R. (2009): *Conservar y restaurar el arte contemporáneo*, Universidad Politécnica de Valencia.

LLAMAS PACHECO, R. (2013): *Arte contemporáneo y restauración*, Universidad Politécnica de Valencia.(a)

LLAMAS PACHECO, R. (2013): *Conservar y restaurar el Arte Contemporáneo*, Universidad Politécnica de Valencia.(b)

LLAMAS PACHECO, R. (2013): *Idea, materia y factores discrepantes en la conservación de arte contemporáneo*, Universidad Politécnica de Valencia.(c)

LÓPEZ-ARCE, P. (2009): "Modification of the pore system of dolostone and granite after sodium sulphate salt crystallization test", *12th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials*, 15-19 de septiembre, Dortmund, Alemania: 60-61.

LÓPEZ-ARCE, P., GÓMEZ-VILLALBA, L.S., MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S., ÁLVAREZ DE BUERGO, M., y FORT, R. (2011): "Influence of relative humidity on the carbonation of calcium

hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs”, *Powder Technology Journal*, 205 (1-3): 263-269.

LÓPEZ-ARCE, P., GÓMEZ-VILLALBA, L.S., PINHO, L., FERNÁNDEZ-VALLE, M.E., ÁLVAREZ DE BUERGO, M., FORT, R. (2010): “Influence of porosity and relative humidity on consolidation of dolostone with calcium hydroxide nanoparticles. Effectiveness assessment with non-destructive techniques”, *Materials Characterization*, 61 (2): 168-184.

LÓPEZ-GAYARRE, F. (2008): Tesis Doctoral: *Influencia de la variación de los parámetros de dosificación y fabricación de hormigón reciclado estructural sobre sus propiedades físicas y mecánicas*, Escuela Técnica de Ingeniería Industrial, Universidad de Oviedo.

LUKASZEWICZ, J.W., KWIATKOWSKI, D. y KLINGSPOR, M. (1995): “Consolidation of Gotland Stone in monuments” en Tabasso, M.L., ICCROM (eds.), *Methods of Evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments*, Roma: 170-187.

LYDON, F.D. y ODAALLAH., M.A. (1988): “On-surface relative permeability test for concrete”, *Construction and Building Materials*, 2 (2): 102-105.

MACARRÓN MIGUEL, A.M. (1995): *Historia de la conservación y la restauración*, Tecnos, Madrid.

MACARRÓN MIGUEL, A.M. (1999): “La restauración de arte contemporáneo y los derechos de autor”, *Museología (Asociación española de museólogos)*, 4: 127-136.

MACARRÓN MIGUEL, A.M. y GONZÁLEZ MORO, A. (1998): *La conservación y la restauración en el siglo XX*, Tecnos, Madrid.

MADRUGA, F., SAAVEDRA, J., MARTIN PATINO, M.T. (1992): “Comportamiento de la arenisca de Villamayor (Salamanca) tratada con un hidrófugo”, Nueva Gráfica (ed.), *Congreso internacional: rehabilitación del patrimonio arquitectónico y edificación*, 13-18 de julio (tomo 1), Canarias: 132-135.

MALUCELLI, G., PRIOLA, A., SANGERMANO, M., AMERIO, E., ZINI, E. y FABBRI, E. (2005): “Hybrid nanocomposites containing silica and PEO segments: preparation through dual-curing process and characterization”, *Polymer*, 46 (9): 2872-2879.

MAMMERI, F., LE BOURHIS, E., ROZES, L. y SANCHEZ, C. (2006): “Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films. Part I: Determination of the mechanical properties of thin films prepared by in situ polymerization of tetraethoxysilane in poly(methyl methacrylate)”, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (3): 259-266.

MARAVELAKI-KALAITZAKI, P., KALLITHRAKAS-KONTOS, N., AGIOUTANTIS, Z. y MAURIGIANNAKIS, S. (2006): “Evaluation of silicon-based strengthening agents on porous limestones”, *Progress in Organic Coatings*, 57 (2): 140-148.

MARAVELAKI-KALAITZAKI, P., KALLITHRAKAS-KONTOS, N., AGIOUTANTIS, Z., MAURIGIANNAKIS, S. y KORAKAKI, D.A. (2008): “Comparative study of porous limestones treated with silicon-based strengthening agents”, *Progress in Organic Coatings*, 62 (1): 49-60.

MARTÍNEZ JUSTICIA, M.J. (1996): *Antología de textos sobre restauración*, Servicio de Publicaciones, Universidad de Jaén.

MARTÍNEZ JUSTICIA, M.J. (2008): *Historia y teoría de la conservación y restauración artística*, Tecnos, Madrid (3ª Ed.).

MARTÍNEZ, R. y MARTÍNEZ, C. (1999): "Patología de estructuras metálicas y estructuras mixtas", en Munilla-Lería (eds.), *Tratado de Rehabilitación (Tomo 3) (Patología y técnicas de intervención. Elementos estructurales)*: 383-410.

MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. y BLANCO-VARELA, M.T. (2008): "Ataque por sulfatos con formación de taumasita en sistemas cementantes: efecto del catión", *Comunicaciones Congresos: Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC)*, Madrid. <http://hdl.handle.net/10261/5264>.

MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. y BLANCO-VARELA, M.T. (2008): "Caracterización estructural y microestructural de geles C-S-H", *X Congreso Nacional de Materiales*, 18-20 de junio, Donostia -San Sebastián.

MATÍA, P., BLANCH, E., DE LAS CASAS, J., DE ARRIBA, P., DE LA CUADRA, C. y GUTIÉRREZ, J.L. (2006): *Conceptos fundamentales del lenguaje escultórico*, Akal. Bellas Artes, Madrid.

MATSUSATO, H., OGAWA, K., FUNATO, M. y SATO T. (1992): "Studies on the carbonation on hydrated cement and its effect on microstructure and strength", *9th International Congress on the Chemistry of Cement* (vol. 5), New Delhi: 571-662.

MATTEINI M. y MOLES, A. (2001): *La química en la restauración*, IAPH, Ed. Nerea, Sevilla.

MAXOVÁ, I. (2000): "Changes in properties of stone treated with historical or modern conservation agents" en Fassina, V. (ed.), *9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone* (vol. 2), Amsterdam: 395-402.

MAXOVÁ, I., SLESINGER, R. y KUBOVÁ, O. (2000): "Changes in properties of stone treated with historical or modern conservation agents", *9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 19-24 de junio, Venecia: 395-402.

MAXOVÁ, I., SLESINGER, R. y KUBOVÁ, O. (2006): "Test of some antigraffiti systems for preservation of sandstone monuments", en DRDÁČKÝ, M. y CHAPUIS, M. (eds.), *7th European Conference "SAUVEUR". Safeguarded Cultural Heritage. Understanding & Viability for the Enlarged Europe*, (vol. 2) (póster), 31 de mayo-3 de junio, Praga: 831-833.

MAYER, R. (1993): *Materiales y técnicas del arte*, Hermann Blume (2ª Ed.), Madrid.

MAZZOLA, M., FREDIANI, P., BRACCI, S. y SALVINI, A. (2003): "New strategies for the synthesis of partially fluorinated acrylic polymers as possible materials for the protection of stone monuments", *European Polymer Journal*, 39 (10): 1995-2003.

MEHTA, P.K. (1983): "Mechanism of sulfate attack on Portland cement concrete – Another look", *Cement and Concrete Research*, 13 (3): 401-406.

MEHTA, P.K. (1992): "Sulphate attack on concrete - A critical review", *Materials Science of Concrete*, 3: 105-130.

MEHTA, P.K. y MONTEIRO, P.J.M. (1993): *Concrete: structure, properties and material*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs (2ª Ed.), New Jersey: 256-289.

MEHTA, P.K., SCHIESSI, P. y RAUPACH, M. (1992): "Performance and durability of concrete systems", *9th International Congress on the Chemistry of Cement* (vol. 1), Nueva Delhi: 571-662.

MENG, B. (1992): "Moisture-transport-relevant characterization of pore structure", *7th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone* (vol. 1), Lisboa: 387-396.

MERINDOL, P. (1994): "Techniques de nettoyage et de consolidation utilisées pour la restauration du portail de l'église Saint-Trophime d'Arles" en Snethlage, R. y Vergès-Belmin, V., *4th Workshop: EUROCAREEUROMARBLE EU 496*, 3-6 de noviembre, Arles, Francia: 93-98.

MESRI, G. y OLSON, R.E. (1971): "Mechanisms controlling the permeability of clays", *Clays and Clays Minerals*, 19 (3): 151-158.

MIDGLEY, B. (1982): *Guía completa de la escultura, modelado y cerámica. Técnicas y Materiales*, Hermann Blume, Madrid.

MILIANI, C., ROSI, F., BORGIA, I., BENEDETTI, P., BRUNETTI, B.G. y SGAMELLOTTI, A. (2007): "Fiber-optic fourier transform mid-infrared reflectance spectroscopy: a suitable technique for in situ studies of mural paintings", *Applied Spectroscopy*, 61 (11): 293-299 (a).

MILIANI, C., VELO-SIMPSON, M.L. y SCHERER, G.W. (2007): "Particle-modified consolidants: A study on the effect of particles on sol-gel properties and consolidation effectiveness", *Journal of Cultural Heritage*, 8: 1-6 (b).

MILLER, J. y FIELDING, D. (1997): "Durability by admixture", *Concrete International*, 19 (4): 29-34.

MILLS, J.W. (1976): *The Technique of sculpture*, Batsford (2ª Ed.), Londres.

MINDESS, S. y YOUNG, J.F. (1981): *Concrete*, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (EE.UU).

MINGARRO MARTÍN, F. (1996): *Degradación y conservación del patrimonio arquitectónico*, Ed. Universidad Complutense, Madrid.

MOHR, P., HANSEN, W., JENSEN, E. y PANE, I. (2000): "Transport properties of concrete pavements with excellent long-term in-service performance", *Cement and Concrete Research*, 30 (12): 1903-1910.

MOLINA, J. (1996): “El hormigón como material moldeable en la construcción de esculturas”, *Consejo Superior de Investigaciones Científicas*, 48 (443): 35-42.

MONJO CARRIÓ, J. (1999): “Aleros y cornisas” en Munilla-Lería (eds.), *Tratado de Rehabilitación* (Tomo 4) (*Patología y técnicas de intervención. Fachadas y cubiertas*): 341-360.

MOON, H.Y., KIM, H.S. y CHOI, D.S. (2006): “Relationship between average pore diameter and chloride diffusivity in various concretes”, *Construction and Building Materials*, 20 (9): 725-732.

MOREAU, C., SLIZKOVÁ, Z. y DRDÁČKÝ, M. (2010): “Strengthening of Pure Lime Mortars with Nanoparticles of Calcium Hydroxide” en *2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop*, 22-24 de septiembre, Praga.

MOREIRA TEIXEIRA, J.C. (2010): “Los artistas y los límites en la conservación y restauración del arte contemporáneo” en MNCARS, *Conservación de Arte Contemporáneo, 11ª Jornada*, Madrid: 257-269.

MOROPOULOU, A., CAKMAK, A., LABROPOULOS, K.C., VAN GRIEKEN, R. y TORFS, K. (2003): “Accelerated microstructural evolution of a calcium–silicate–hydrate (C-S-H) phase in pozzolanic pastes using fine siliceous sources: comparison with historic pozzolanic mortars”, *Cement and Concrete Research*, 34 (1): 1-6.

MOSQUERA, M. J., DE LOS SANTOS, D.M. y RIVAS, T. (2010): “Surfactant-Synthesized Ormosils with Application to Stone Restoration”, *Langmuir*, 26 (9): 6737-6745.

MOSQUERA, M.J. y DE LOS SANTOS, D.M. (2009): Patent N°: ES2319715: *Procedimiento para Hidrofugar y Consolidar Rocas y Otros Materiales de Construcción*, Universidad de Cádiz, Mayo 2009. WO/2009/060104.

MOSQUERA, M.J., BEJARANO, M., DE LA ROSA-FOX, N.S., ESQUIVIAS, L. (2003): “Producing Crack-Free Colloid-Polymer hybrid Gels by Tailoring Porosity”, *Langmuir*, 19 (3): 951-957.

MOSQUERA, M.J., DE LOS SANTOS, D.M., MONTES, A. y VALDEZ-CASTRO, L. (2008): “New nanomaterials for consolidating Stone”, *Langmuir*, 24 (6): 2772-2778.

MUÑOZ VIÑAS, S. (2003): *Teoría contemporánea de la restauración*, Síntesis, Madrid.

MYRIN, M. (2006): *Conservation of Gotland sandstone. Overview of present conditions. Evaluation of methods*, Universidad de Gotemburgo (ed.), Suecia.

NAJI GIVI, A., ABDUL RASHID, S., NORA A., AZIZ, F. y AMRA MOHD SALLEH, M. (2011): “The effects of lime solution on the properties of SiO₂ nanoparticles binary blended concrete”, *Composites: Part B: Engineering*, 42 (3): 562–569.

NANORESTORE: «Ficha técnica del producto ESTEL 1000», <
<http://www.ctseurope.com/en/scheda-prodotto.php?id=232>>, [Fecha de acceso: 14/12/2014].

NAVARRO LIZANDRA, J.L. (2005): *Maquetas, modelos y moldes: materiales y técnicas para dar forma a las ideas*, Col·lecció Treballs D'informàtica i Tecnologia, Universitat Jaume I, Castellón.

NAZARI, A. y RIAHI, S. (2011): "Splitting tensile strength of concrete using ground granulated blast furnace slag and SiO₂ nanoparticles as binder", *Energy and Buildings*, 43 (4): 864-872. (b)

NAZARI, A. y RIAHI, S. (2011): "The role of SiO₂ nanoparticles and ground granulated blast furnace slag admixtures on physical, thermal and mechanical properties of self compacting concrete", *Materials Science and Engineering A*, 528 (4-5): 2149-2157. (a)

NEVILLE, A.M. (1995): *Properties of Concrete* (4^o Ed.), Longman, Londres.

NEVILLE, A.M. (2004): "The confused world of sulfate attack on concrete", *Cement and Concrete Research*, 34 (8): 1275-1296.

NISHIURA, T. (1987): "Laboratory test on the color change of stone by impregnation with silane" en Grimstad, K. (Ed.), *ICOM committee for conservation: 8th triennial meeting*, 6-11 de septiembre, Sydney, Australia: 509-512.

NISHIURA, T. (1995): "Experimental evaluation of Stone consolidants used in Japan. Methods of evaluating products for the conservation of porous building materials in monuments" en ICCROM (ed.), *International Colloquium*, 19-21 de junio, Roma.

NOLAN, E., BASHEER, P.A.M. y LONG, A.E. (1995): "Effects of three durability enhancing products on some physical properties of near surface concrete", *Construction and Building Materials*, 9 (5): 267-272.

NWAUBANI, S.O. y DUMBELTON J.A. (2001): "Practical approach to in-situ evaluation of surface-treated structures", *Construction and Building Materials*, 15 (4): 199-212.

NYAME B.K. y ILLSTON, J.M. (1980): "Capillary pore structure and permeability of hardened cement paste", *7th International Congress on the Chemistry of Cement* (vol. 3), Paris: 181-186.

OLDER, I. y JAWED, I. (1991): "Expansive reactions in concrete", *Materials Science of Concrete*, 2: 221-247.

OLIVARES, M., LAFFARGA J., GALÁN, C. y NADAL, P. (2004): "Evaluación de la Resistencia mecánica de un hormigón según su porosidad", *Materiales de Construcción*, 54 (273): 21-33.

OLLIVIER, J.P., MASO, J.C. y BOURDETTE, B. (1995): "Interfacial transition zone in concrete", *Advances in Cement Based Materials*, 2 (1): 30-38.

ORDAZ, J. y ALONSO, F.J. (1983): "Características del sistema poroso de la arenisca de Villamayor (Salamanca)", *Trabajos de Geología* (Universidad de Oviedo), 13: 83-92.

ORDAZ, L. y ESBERT, R. (1985): "Porosity and capillarity in some sandstone and dolomite monumental stone", *5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Lausanne, Suiza: 93-102.

OSÓRIO GONÇALVES, M.G. (1994): Tesis Doctoral: *El arte matérico hoy. Materias de carga y materiales encontrados*, Facultad de Bellas Artes, Universidad Complutense de Madrid.

OSORIO, R. (2001): «Manual práctico de voladura. EXSA», <<http://www.exsa.com.pe/wp-content/publicacion/manual-de-voladura.pdf>>, [Fecha de acceso: 8-10-2012].

PAPAYIANNI, I. y STEFANIDOU, M. (2001): "The Evolution of Porosity in Lime Based Mortars", *8th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials*, Atenas.

PATWARDHAN, D.V., ZIMMER, H. y MARK, J.E. (1997): "Synthesis of Some Fluorinated Phenylmethylsiloxane Polymers and Characterization of Their Surface Properties", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 7 (2): 93-109.

PEÑA ALONSO, R., RUBIO, F., RUBIO, J. y OTEO, J.L. (2004): "Characterisation of the pyrolysis process of boron-containing Ormosils by FT-IR analysis", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71 (2): 827-845.

PEON, C.S., WONG, Y.L. y LAM, L. (1997): "The influence of different curing conditions on the pore structure and related properties of fly-ash cement pastes and mortars", *Construction Building Materials*, 11 (7-8): 383-393.

PERALBO CANO, R. (2010): *Mortero y Hormigón: Tecnología y aplicaciones artísticas*, Facultad de Bellas Artes (Departamento de Escultura), Universidad de Granada.

PERALBO CANO, R. y DURÁN SUÁREZ, J.A. (2005): *La escultura y la dimensión del hormigón: morteros y hormigones con aplicaciones técnico-escultóricas*, Facultad de Bellas Artes (Departamento de Escultura), Universidad de Granada.

PEREYRA, A.M. y GIUDICE, C.A. (2008): "Ethyl silicates with different hydrolysis degree like non-flammable impregnating material for Wood", *Maderas. Ciencia y Tecnología*, 10 (2): 113-127.

PÉREZ, J.L., VILLEGAS, R., VALE, J.F., BELLO, M.A. y ALCALDE, M. (1995): "Effects of consolidant and water repellent treatments on the porosity and pore size distribution of limestones" en ICCROM, *International Colloquium Methods of Evaluating Products for the Conservation of Porous Building Materials in Monuments*, Roma: 203-211.

PÉREZ-MORENO, A., JIMÉNEZ-SOLÍS, C., ESQUIVIAS, L. y DE LA ROSA FOX, N. (1998): "Estudio mediante RMN de la hidrólisis y policondensación de TEOS bajo la acción de Ultrasonidos", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 37 (1): 13-17.

PETFORD, N., DAVIDSON, G. y MILLER, J.A. (1999): "Pore structure determination using Confocal Scanning Laser Microscopy", *Physic and Chemistry of the Earth*, 24 (7): 563-567.

PETROPOULOS, J. y SANOPOULOU, M. (1992): "Permeability and barrier properties of polymer films and coatings", ICCROM (ed.), *EEC China Workshop on Preservation of Cultural Heritage, Xian, Shaanxi*, 9-18 Naples, China: 26-53.

PIACENTI, F., CARBONELL, R.G., CAMAITI, M., HENON, F.E. y LUPPICHINI, E. (1995): "Protective Materials for Stone-effects on Stone permeability and gas transport" en ICCROM (ed.), *Methods of Evaluating Products for the Conservation of Porous Building Materials in Monuments*, Roma: 373-388.

PIHLAJAVAARA, S.E. y PAROLL, H. (1975): "On the correlation between permeability properties and strength of concrete", *Cement and Concrete Research*, 5 (4): 321-328.

PINTO, A.P.F. y RODRÍGUEZ, J.D. (2008): "Stone Consolidation: The role of treatment procedures", *Journal of Cultural Heritage*, 9: 38-53.

PLOWMAN, J. (2002): *Enciclopedia de Técnicas Escultóricas*, Acanto (3ª Ed.), Barcelona.

PLOWMAN, J. (2007): *Directorio de escultura, efectos de superficie y como conseguirlos*, Acanto, Barcelona.

PORTUGAL BARRIGA, P. (2010): «Tecnología del concreto de alto desempeño. High performance concrete», <<http://es.scribd.com/doc/42540958/Tecnologia-Del-Concreto-de-Alto-Desempeno>>, [Fecha de acceso: 25-9-2012].

PRETSCH, E., BUHLMANN, P. y BADERTSCHER, M. (2009): *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data* (4ª ed.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Nueva York.

PRICE, C.A. (1984): "The Consolidation of Limestone Using a Lime Poultrice and Limewater", *Adhesives and Consolidants: Contributions to the IIC Congress*, 2-8 de septiembre, Londres: 160-162.

PRIETO, B., SANMARTÍN, P., SILVA, B., y MARTÍNEZ-VERDÚ, F. (2010) : "Measuring the color of granite rocks: A proposed procedure", *Color research and application*, 35 (5): 368 -375.

PROUDFOOT, T., GARLAND, K. y LARSON, J. (1988): "The examination and conservation of a collection of Gandharan Sculptures from Antony House. The conservation of Far Eastern art", *Contributions to the Kyoto Congress*, 19-23 de septiembre: 113-119.

PUERTAS MAROTO, F., BLANCO VARELA, M.T. y PALOMO SÁNCHEZ, A. (1989): *Microestructura del Hormigón, Influencia sobre sus Propiedades*, Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja", Monografía, 398, ICET/CSIC, Madrid.

PUERTAS, F., BLANCO-VARELA, A., PALOMO, M.T. (1994): "Stuccos and roman concretes of the Baelo Claudia city (Cádiz)", *Materiales de Construcción*, 44 (236): 15-29.

PUERTAS, F., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. y BLANCO-VARELA, M.T. (2004): "Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate", *Cement and Concrete Research*, 34 (1): 139-148.

PUERTAS, F., MARTINEZ-RAMIREZ, S. y ALONSO, S. (2000): "Alkali-activated Fly Ash/Slag Cement Strength Behaviour and Hydration Products", *Cement and Concrete. Research*, 30 (19): 1625-1632.

PUTERMAN, M., JANSEN, B. y KOBER, H. (1996): "Development of Organosilicone-Polyurethanes as stone preservation and consolidation materials", *Journal of Applied Polymer Science*, 59 (8): 1237-1242.

RAU, C. y KULISCH, W. (1994): "Mechanisms of plasma polymerization of various silico-organic monomers", *Thin Solid Films*, 249 (1): 28-37.

RICHARD, P. y CHEYREZY, M. (1994): "Reactive powder concretes with high ductility and 200–800 MPa compressive strength", *ACI Spring Convention, SP*, San Francisco: 144-124.

RICHARDSON, I.G. (1999): "The nature of C-S-H in hardened cements", *Cement and Concrete Research*, 29 (8): 1131-1147.

RICHARDSON, I.G. (2004): "Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxidebased models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, b-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume", *Cement and Concrete Research*, 34 (9): 1733-1777.

RICO MARTÍNEZ, L. y MARTÍNEZ CABETAS, C. (2003): *Diccionario técnico Akal de conservación y restauración de bienes culturales*. AKAL, Madrid.

RIEKE, H.H. y CHILINGARIAN, V.G. (1974): *Compaction of Argillaceous Sediments*, Elsevier, Amsterdam, Londres y Nueva York.

RIGHI, L. (2006): *Conservar el arte contemporáneo*, Nerea, San Sebastián.

RILEM (Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux, systèmes de construction et ouvrages) Commission 25-PEM (Protection et érosion des monuments) (1980) : "Essais recommandés pour mesurer l'altération des pierres et évaluer l'efficacité des méthodes", *Matériaux et constructions*, 13 (3): 175-253.

RILEM n° III.5 (1980): "Ultimate compressive strength. Commission 25-PEM protection et erosion des monuments, Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods", *Materials and Structures*, 13 (3): 175-253.

RILEM. n° II.2. (1980): "Coefficient of water vapour conductivity. Commission 25-PEM protection et erosion des monuments, Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods", *Materials and Structures*, 13 (3): 175-253.

RIVAS, T., SILVA, B. y PRIETO, B. (1998): "Medida de la eficacia de dos hidrofugantes aplicados a rocas graníticas", *Materiales de Construcción*, 48 (249): 5-21.

ROBSON, M. (1992): "Early advances in the use of acrylic resins for the conservation of antiquities" en Allen, N.S., Edge, M. y Horie, C.V. (eds.), *Polymers in Conservation*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge: 184-192.

RODRÍGUEZ GARCÍA-CEBADERA, A. (2010): Proyecto Fin de Carrera: *Estudio del ángulo de contacto y de la mojabilidad a alta temperatura de fases líquidas en la sinterización de metales*, Ingeniería Industrial. Universidad Carlos III, Madrid.

RODRÍGUEZ, O. (2003): *Morteros. Guía General*, Asociación nacional de fabricantes de mortero, Madrid.

RODRÍGUEZ-MARIBONA, I., ZALBIDE, M., GARCÍA GARMILLA, F., IBÁÑEZ, J.A. y GARÍN, S. (1999): "Estudio de conservación del material pétreo de la Casa de Cultura del Almirante Oquendo, San Sebastián", *Materiales de Construcción*, 49 (255): 19-30.

RODRIGUEZ-NAVARRO, C., JROUNDI, F. y GONZALEZ-MUÑOZ, M.T. (2015): "Stone Consolidation by Bacterial Carbonatogenesis: Evaluation of *in situ* Applications. Restoration of Buildings and Monuments", *Materials science, Conservation of architectural heritage, Sustainable construction, Restoration of Buildings and Monuments*, 21 (1): 9-20.

RODRIGUEZ-NAVARRO, C., RUIZ-AGUDO, E., ORTEGA-HUERTAS, M. y HANSEN, E. (2005): "Nanostructure and Irreversible Colloidal Behavior of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Implications in Cultural Heritage Conservation", *Langmuir*, 21 (24): 10948-10957.

ROGRIGUES, D.M. y DELGADO, J. (2011): "The effect of water on the durability of granitic materials consolidated with ethyl silicates", *CCI Symposium ICC*, 17-21 de octubre, Ottawa, Canadá.

ROSELL, J.R. y CANTALAPIEDRA, I.R. (2011): "Método simple para determinar el módulo de Young dinámico a partir de una excitación por impacto aplicado a morteros de cal y cemento", *Materiales de Construcción*, 61 (301): 39-48.

ROSSI-MANARESI, T. y TUCCI, A. (1984): "The treatment of calcite-cemented sandstone with acrylic-siliconate mixture in limewater", BROMMELLE et al. (IIC; eds.), *Adhesives and Consolidants: Contributions to the 1984 IIC Congress*, Paris: 163-166.

ROTAECHE Y GONZÁLEZ DE UBIETA, M. (2011): *Conservación y restauración de materiales contemporáneos y nuevas tecnologías*, Síntesis, Madrid.

RUBIO ARANDA, A. (2007): Proyecto final: *Los aditivos del mundo del hormigón*, Ingeniería Técnica en Química Industrial, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona.

RUBIO, F., RUBIO, J. y OTEO, J.L. (1998): "A FT-IR study of the hydrolysis of tetraethylorthosilicate (TEOS)", *Spectroscopy Letters*, 31 (1): 199-219.

SÁEZ DEL BOSQUE, I.F., MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. y BLANCO-VARELA, M.T. (2014): "FTIR study of the effect of temperature and nanosilica on the nanostructure of C-S-H gel formed by tricalcium silicate hydration", *Construction and Building Materials*, 52: 314-323.

SALAZAR-HERNÁNDEZ, C., XÁRRAGA, R., ALONSO, S., SUGITA, S., CALIXTO, S. y CERVANTES, J. (2009): "Effect of solvent type on polycondensation of TEOS catalyzed by DBTL as used for stone consolidation", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 49: 301-310.

SÁNCHEZ DE ROJAS, M.I., GARCÍA, N., FRÍAS, M., GARCÍA DE LOMAS, M. y AZORÍN, V. (2004): "El color y el brillo en edificios" en *IV Semana de la Ciencia de Madrid, Seminario: Restauración de Fachadas y Cubiertas en edificios históricos*, CSIC, Madrid.

SANDOLINI F., FRANZONI E. y PIGINO B. (2011): "Ethyl Silicate for Surface Treatment of Concrete. Part I: Pozzolan Effect of Ethyl Silicate", *Cement & Concrete Composites*, 34 (3): 306-312.

SANJUÁN BARBUDO, M.A. (1991): Tesis Doctoral: *Cálculo del período de iniciación de la corrosión de la armadura del hormigón*, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid.

SANTAMARÍA, U., PERUZZI, R., TONIOLO, L. y MECCHI, A.M. (1998): "Evaluation of consolidants for the stabilization of the biocalcarene of Noto (Siracusa-Italy)", *IV Congreso Internacional de rehabilitación del patrimonio arquitectónico y edificación (Cuba '98)*, La Habana: 387-389.

SASSE, H.R. y SNETHLAGE, R. (1997): "The methods for the evaluation of stone conservation treatments", en Honh Wiley & Sons (eds.), *the conservation of historic stone structures, report of the Dahlem Workshop on Saving our Architectural Heritage-The Conservation of Historic Stone Structures*, 3-8 de marzo, John Wiley & Sons (ed.), Berlín: 223-243.

SASSI, Z., BUREAU, J.C. y BAKKALI, A. (2002): "Structural characterization of the organic/inorganic networks in the hybrid materials (TMOS-TMSM-MMA)", *Vibrational Spectroscopy*, 28 (2): 251-262 (a).

SASSI, Z., BUREAU, J.C. y BAKKALI, A. (2002): "Spectroscopic study of TMOS-TMSM-MMA gels. Previously identification of the networks inside the hybrid material", *Vibrational Spectroscopy*, 28 (2): 299-318 (b).

SASSONI, E., NAIDU, S. y SCHERER, G.W. (2011): "The use os hydroxyapatita as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones", *Journal of Cultural Heritage*, 12: 346-355.

SCRIVENER, K.L. y KIRKPATRICK, R.J. (2008): "Innovation in use and research on cementitious material", *Cement and Concrete Research*, 38 (2): 128-136.

SEDANO ESPIN, P. (2001): "La conservación del arte contemporáneo. Patrimonio y Arte Contemporáneo", *PH Boletín*, 9 (35): 128-133.

SEGEL HERRERA, C.A. (2006): Tesis Doctoral: *Hormigones de alta Resistencia H-70*, Universidad de Chile.

- SEGERER, M. (2011): "El hormigón elaborado y su historia. Los hormigones antiguos", *Hormigonar*, 23: 46-48.
- SEGURA PÉREZ, I., MORAGUES TERRADOS, A. y ANAYA VELAYOS, J.J. (2008): "Caracterización microestructural de materiales base cemento mediante ensayos destructivos (Parte 1)", *Cemento y Hormigón*, Ediciones Cemento, 921: 1-18.
- SELLEVOLD, E.J. y NILSEN, T. (1987): "Supplementary Cementing Materials for Concrete", Malhotra, V.M. (ed.), *CANMET, SP 86-8E*: 167-246.
- SELWITZ, C. (1992): *Epoxi Resins in Stone Conservation*, Research in Conservation, 7, Getty Conservation Institute, EE.UU.
- SEPULCRE JAVALOYES, P.D. (2001): Tesis Doctoral: *Caracterización de recubrimientos epoxi y su aplicación como consolidantes de mármoles de la provincia de Alicante (Crema Marfil, Rojo Alicante y Marrón Imperial)*, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante.
- SEQUEIRA, S., CASANOVA, C. y CABRITA, E.J. (2006): "Deacidification of paper using dispersions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles in isopropanol - Study of efficiency", *Journal of Cultural Heritage*, 7 (4): 264-272.
- SHAH, S.P., WANG, K. y WEISS, W.J. (2000): "Mixture Proportions for Durable Concrete – Challenges and Changes", *Concrete International*, 22 (9): 73-78.
- SHANE, J.D., MASON, T.O., JENNINGS, H.M., GARBOCZI, E.J. y BENTZ, D.P. (2000): *Journal of the American Ceramic Society*, 83: 1137-1144.
- SHANMUKHAPRASAD, G. y SUBRAMANIAN, V.K. (2013): "Anomalous transformation of calcite to vaterite: significance of HEDTA on crystallization behavior and polymorphism at elevated temperatures, *Indian Journal of Chemistry*, 52A (3): 342-349.
- SHI, C. (1996): "Strength, pore structure and permeability of alkali-activated slag mortars", *Cement and Concrete Research*, 26 (12): 1789-1799.
- SIDDIQUE, R. (2011): "Utilization of silica fume in concrete: Review of hardened properties" *Resources, Conservation and Recycling*, 55 (11): 923-932.
- SILVA, D.A, ROMAN, H.R y GLEIZE, P.J.P. (2002) : "Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement", *Cement and Concrete Research*, 32 (9): 1383-1390.
- SINNER, P. (1991): "Conservation of crystalline marble with the acrylic-total-impregnation process" en Baer, N. S., Sabbioni, C. y Sors, A.I. (eds.), *Science, Technology and European Cultural Heritage: European Symposium*, Bologna, Italia, 13-16 de junio, Butterworth-Heinemann, Oxford: 700-703.
- SKALNY, J.P. y MARCHAND, J. (1999): *Materials Science of Concrete: Sulfate Attack Mechanisms*, The American Ceramic Society, Westerville (EE.UU.).

SKALNY, J.P., MARCHAND, J. y OLDER, I. (2002): *Sulfate Attack on Concrete*, Spon Press, Londres.

SMITH, R. (1991): *El manual del artista*, Hermann Blume (2ª Ed.), Madrid.

SOBOLEV, K., FLORES, I., TORRES-MARTINEZ, L.M., VALDEZ, P.L., ZARAZUA, E. y CUELLAR, E.L. (2009): en Bittnar, Z., Bartos, P.J.M., Nemecek, J., Smilauer, V., Zeman, J. (eds.), *NICOM3 (3rd International Symposium on Nanotechnology in Construction)*, Praga: 139-148.

SOBRADOS DE LA PLAZA, I. (2012): *Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN). Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Faraldos, M. y Goberna, C. (eds.), Consejo Superior De Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid.

SOCRATES, G. (2001): *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts* (3rd Ed.), Wiley (ed.), Nueva York.

SON, S., WON, J., KIM, J.J., JANG, Y.D., KANG, Y.S. y KIM, S.D. (2009): "Organic-inorganic hybrid compounds containing polyhedral oligomeric silsesquioxane for conservation of Stone heritage, *Applied Materials y Interfaces*, 1 (2): 393-401.

STEPKOWSKA, E.T., BLANESB., J.M., FRANCO, F., REALB, C. y PÉREZ-RODRÍGUEZ, J.L (2004): "Phase transformation on heating of an aged cement paste", *Termochimica Acta*, 420 (1-2): 79-87.

TANAKA, K. y KURUMISAWA, K. (2002): "Development of technique for observing pores in hardened cement paste", *Cement and Concrete Research*, 32 (9): 1435-1441.

TAVARES, M., MAGALHAES, A.C, VEIGA, M.R. y AGUIAR, J. (2005): "Métodos de diagnóstico para revestimientos de edificios antiguos. Importancia y aplicabilidad de los ensayos in situ", *PH: Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*, 13: 11-17.

TAYLOR, H.F.W. (1990): *Cement Chemistry*, Academic Press, Londres.

TAYLOR, H.F.W. (1994): "Sulphate reactions in concrete - microstructural and chemical aspects", *Ceramic Transactions*, 40 (194): 61-78.

TÉLLEZ, L., RUBIO, F., PEÑA-ALONSO, R. y RUBIO, J. (2004): "Seguimiento por espectroscopia infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de tbt (tetrabutiltitanio)", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43 (5): 883-890.

TÉLLEZ, L., RUBIO, J., VALENZUELA, M.A., RUBIO, F. y OTEO, J.L. (2006): "Zirconium effect on the synthesis and textural properties of organic inorganic hybrid materials", *Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal*, 8 (2): 226-231.

THEOULAKIS, P. y MOROPOULOU, A. (1997): "Microstructural and mechanical parameters determining the susceptibility of porous building stones to salt decay", *Construction and Building Materials*, 11 (1): 65-71.

THOMSON, M., LINDQVIST, J.E., ELSEN, J. y GROOT, C.J.W.P. (2004): "Porosity of mortars. Characterisation of Old Mortars with Respect to their Repair" en Groot, C., Ashall, G. y Hughes, J. (eds.), *Final Report of RILEM TC 167-COM*, RILEM Publications SARL.

TIANO, P. y CANTISANI, E. (2006): "Biomediated reinforcement of weathered calcareous stones", *Journal of Cultural Heritage*, 7 (1): 49-55.

TIANO, P., BIAGIOTTI, L. y MASTROMEI, G. (1999): "Bacterial Biomediated Calcite precipitation for monumental stone Conservation", *Methods of Evaluation Journal of Microbiological Methods*, 36 (1-2): 139-145.

TONIOLO, L., PARADISI, A., GOIDANICH, S. y PENNATI, G. (2011): "Mechanical behaviour of lime based mortars after surface consolidation", *Construction and Building Materials*, 25 (4): 1553-1559.

TONIOLO, L., POLI, T., CASTELVETRO, V., MANARITI, A., CHIANTORE, O. y LAZZARI, M. (2002): "Tailoring new fluorinated acrylic copolymers as protective coatings for marble", *Journal of Cultural Heritage*, 3 (4): 309-316.

TÖRÖK, Á. (2008): "The application of silica acid ester under vacuum conditions for in situ consolidation of porous limestone monument: A case study from Hungary" en Lukaszewicz, J. W. y Niemcewicz, P. (eds.), *11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 15-20 de septiembre, Nicolaus Copernicus University, Torun, Polonia: 1085-1091.

UNE-EN 13139 (2003): *Áridos para morteros*, AEN/CTN 146 - ÁRIDOS

UNE-EN 14216 (2005): *Cemento. Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos especiales de muy bajo calor de hidratación*, AEN/CTN 80 - CEMENTOS Y CALES.

UNE-EN 14647 (2006): *Cemento de aluminato de calcio. Composición, especificaciones y criterios de conformidad*, AEN/CTN 80 – CEMENTOS Y CALES.

UNE-EN 15886:2011 (2011): *Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. Medición del color de superficies*, AENOR.

UNE-EN 196-1:2005 (2005): *Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength*. AENOR.

UNE-EN 197-1 (2011): *Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes*, AEN/CTN 80 - CEMENTOS Y CALES.

UNE-EN 413-1 (2011): *Cementos de albañilería. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad*, AEN/CTN 80 - CEMENTOS Y CALES.

UNE-EN 934-2:2010 + A1 (2012): *Aditivos para hormigones, morteros y pastas. Parte 2: Aditivos para hormigones. Definiciones, requisitos, conformidad, marcado y etiquetado*, AEN/CTN 83 - HORMIGÓN.

UNE-EN 998-2 (2012): *Especificaciones de los morteros para albañilería. Parte 2: Morteros para albañilería*, AEN/CTN 83 - HORMIGÓN.

UNE-EN ISO 12680-1 (2007): *Métodos de ensayo para productos refractarios. Parte 1: Determinación del módulo de Young dinámico (MOE) por excitación de la vibración por impulso*.

VALDEÓN MENÉNDEZ, L. (1989): Tesis Doctoral: *Comportamiento hídrico de dolomías, calizas y areniscas de las Catedrales de León, Sevilla y Salamanca. Aplicabilidad a la Conservación de rocas monumentales*, Facultad de Geología (Área de Petrología), Universidad de Oviedo.

VAN DE MAREL, W. y BEUTELSPACHER, H. (1976): *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*, Elsevier, Amsterdam: 3.

VAN TITTELBOOM, K., DE BELIE, N., DE MUYNCK, W. y VERSTRAETE, W. (2010): "Use of bacteria to repair cracks in concrete", *Cement and Concrete Research*, 40 (1): 157-166.

VARAS, M. J., ÁLVAREZ DEL BUERDO, M. y FORT, M. (2005): "Natural cement as the precursor of Portland cement: Methodology for its identification", *Cement and Concrete Research*, 35 (11): 2055-2065.

VARAS, M.J., ÁLVAREZ DEL BUERGO, M., y FORT, R. (2007): "Piedras artificiales: morteros y hormigones. El cemento como máximo representante de estos materiales de construcción" en Instituto de Geología Económica (ed.), *Ciencia, Tecnología y Sociedad para una Conservación sostenible del Patrimonio Pétreo*, Delegación de Cultura del Ayuntamiento de San Sebastián de los Reyes (Madrid): 179-189.

VILLEGAS SÁNCHEZ, R. (2003): "Metodología para la evaluación y estudio previo de tratamientos" en *Metodología de diagnóstico y evaluación de tratamientos para la conservación de los Edificios Históricos*, Consejería de Cultura, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, Sevilla: 194-207.

VILLEGAS SÁNCHEZ, R. (2007): "Consolidantes e hidrófugos. Productos para el tratamiento de materiales pétreos. Tratamientos de conservación aplicados a materiales pétreos en construcciones históricas", *Jornada Técnica. INTROMAC*, 26 de abril, Cáceres: 35-48. <http://www.intromac.com/docs/files/326intromac2.pdf>

VILLEGAS SÁNCHEZ, R. y VALLE PARAPAR, J.F. (1992): "Evaluation of the Behaviour of Water Repellent Treatments for Stone" en Delgado Rodríguez, J., Henríquez, F. y Jeremías, F.T. (eds.), *7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 15-18 de junio, Lisboa: 1253-1262.

VILLEGAS SÁNCHEZ, R., SAMEÑO PUERTO, M. y BAGLIONI, R. (2003): "Tipología de Materiales para Tratamiento" en Junta de Andalucía y Comares. (eds.) INTROMAC, *Cuadernos Técnicos. Metodología de Diagnóstico y la Evaluación de Tratamientos para la Conservación de los Edificios Históricos*, Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico, Granada (vol. 1): 168-193.

VILLEGAS SÁNCHEZ, R., VALLE PARAPAR, J.F. y ALCALDE MORENO, M. (1992): “Simulación de patologías observadas en monumentos. Efecto de los tratamientos de protección” en *Congreso internacional: rehabilitación del patrimonio arquitectónico y edificación*, 13-18 de julio, Canarias: 191-196.

VILLEGAS, R., BAGLIONI, R. y SAMEÑO, M. (2000): *Criterios generales de intervención en materiales pétreos: Tipología de materiales para tratamiento*, Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico, Sevilla.

WANG, L., SHEN, Y., LAI, X. y LI, Z. (2011): “Effect of Nanosilica Content on Properties of Polyurethane/Silica Hybrid Emulsion and Its Films”, *Journal of Applied Polymer Science*, 119 (6): 3521-3530.

WASHBURN, E.W. (1921): “The Dynamics of Capillary Flow”, *Physical Review*, 17 (3): 273-283.

WEN, J. (2001): “Polymer-Silica nanocomposites” en Mortensen, A. (ed.), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Swiss Federal Institute of Technology, Suiza: 7610-7619.

WHEELER, G. (2005): *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*, The Getty Conservation Institute, *Research in Conservation*, Los Ángeles (EE.UU.).

WITT, J.C., GONELL, F. y COSTA, A. (2013): «Efecto de la reacción álcali-sílice en el hormigón», Universidad Politécnica de Cataluña, Escola Tècnica Superior d'Enginyers de Camins, Canals i Ports de Barcelona», < <http://es.scribd.com/doc/149136184/EFFECTOS-DE-LA-REACCION-ALCALI-SILICE-EN-EL-HORMIGON-pptx#scribd>>, [Fecha de acceso: 21-1-2013].

WOOD, D.L. y RABINOVICH, E.M. (1989): “Heat evolution, Light scattering, and infrared spectroscopy in the formation of silica gels from alkoxides”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 107 (2): 199-211.

YAMAGUCHI, T., NAKAMURA, S., SAEGUSA, R. y HASHIMOTO, S. (2008): “Image-Based Crack Detection for Real Concrete Surfaces. Transactions on electrical and electronic engineering”, *Transactions of The Institute of Electrical Engineers of Japan*, 3 (1): 128-135.

YANG, F., LIU, ZHANG, B. y HUA, P. (2011): “Biomimic conservation of weathered calcareous stones by apatite”, *New Journal of Chemistry*, 35 (4): 887-892.

YE, G., LURA, P. y VAN BREUGEL, K. (2006): “Modelling of water permeability in cementitious materials, 2, *Materials and Structures*, 39 (9): 877-885.

YU, P., KIRKPATRICK, R.J., POE, B., MCMILLAN, P.F. y CONG, X. (1999): “Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy”, *Journal of American Ceramic Society*, 82 (3): 742-748.

ZÁDOR, M. (1992): “Consolidation of porous stones by weather resistant agents” en Delgado Rodrigues, J., Henriquez, F., Telmo Jeremías, F. (eds.), *7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 15-18 de junio, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa: 1289-1298.

ZAMARRENO, D.V., INKPEN, R. y MAY, E. (2009): "Carbonate Crystals Precipitated by Freshwater Bacteria and Their Use as a Limestone Consolidant", *Applied and Environmental Microbiology*, 75 (18): 5981-5990.

ZÁRRAGA, R., CERVANTES, J. y SALAZAR-HERNÁNDEZ, G.W. (2010): Effect of the addition of hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane to TEOS-based Stone consolidants, *Journal of Cultural Heritage*, 11 (2): 138-144.

ZHANG, M.H. y LI, H. (2011): "Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement", *Construction and Building Materials*, 25 (2): 608-616.

ZIEGENBALD, G. (2008): "Colloidal calcium hydroxide- a new material for consolidation and conservation of carbonate stone", *11th International Congress on deterioration and conservation of stone III*, 15-20 de septiembre, Polonia: 1109-1115.

ZIEGENBALG, G., BRÜMER, K. y PIANSKI, J. (2010): "Nano-Lime - a New Material for the Consolidation and Conservation of Historic Mortars" *2nd Historic Mortars Conferencie HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop*, 22-24 de septiembre, Praga.

ZOGLAMI, K. (2003): Tesis Doctoral: *Las areniscas miocénicas de la formación Fortuna utilizadas en la construcción del Acueducto Romano de Zaghuan-Cartado. Caracterización petrofísica, alterabilidad y ensayos de control de idoneidad de tratamientos de restauración*, Departamento de Geología, Universidad Autónoma de Barcelona.

ZOGLAMI, K., GÓMEZ-GRAS, D., ÁLVAREZ, A. y DE LUZÁN, M.P. (2005): "Evaluación de tratamientos de consolidación e hidrofugación aplicados a la arenisca miocénica utilizada en el Patrimonio Monumental de Túnez", *Materials of Construction*, 55 (277): 25-39.

FUENTES DE IMÁGENES

<<http://academics.triton.edu/faculty/fheitzman/architecturalmethodology-C.html>>, [Fecha de acceso: 4-9-2012].

<<http://artsy.net/artwork/barry-reigate-untitled-sculpture-equation-1>>, [Fecha de acceso: 18-12-2012].

<<http://dursodesign.com/betonbabe-otto-herbert-hajek-murals-and/>>, [Fecha de acceso: 26-11-2012].

<<http://elliot.tumblr.com/post/57140951233/house-by-rachel-whiteread-rachel-whiteread>>, [Fecha de acceso: 30-9-2012].

<http://fians.uat.edu.mx/CetraTec/PAGINA%20WEB%20CETRATET/REVISTA_OCTUBRE.pdf>, [Fecha de acceso: 12-9-2012].

<http://fotos.eluniversal.com.mx/coleccion/muestra_fotogaleria.html?idgal=11394>, [Fecha de acceso: 12-9-2012].

<<http://francescosomaini.org/il-grande-gioco-forme-darte-in-italia-1947-1989/>>, [Fecha de acceso: 12-9-2012].

<<http://venicebiennale.britishcouncil.org/people/id/721/image/782>>, [Fecha de acceso: 12-10-2013].

<http://www.namarupa.net/DP_Modulor.html>, [Fecha de acceso: 27-1-2013].

<<http://www.cienciayculturaescrita.es/esp/images/stories/descargas/Technoheritage.2011.pdf>>, [Fecha de acceso: 7-8-2012].

<http://www.csic.es/web/guest/centros-de-investigacion1/-centro/402;jsessionid=66B997BBA509B8165E9D12EAE53972B2?_centres_WAR_centresportlet_gsa_index=false>, [Fecha de acceso: 8-9-2012].

<http://www.elcomercio.com/construir/Construir-Escultura-pintura-Ibarra_0820118052.html>, [Fecha de acceso: 30-9-2012].

<http://www.greatbuildings.com/cgi-bin/gbi.cgi/Brion-Vega_Cemetery.html/cid_2439197.jpg>, [Fecha de acceso: 8-9-2012].

<http://www.greatbuildings.com/cgi-bin/gbi.cgi/Einstein_Tower.html/cid1118761152_Einsteintower_side_view_1.jpg>, [Fecha de acceso: 1-9-2012].

<http://www.greatbuildings.com/cgi-bin/gbi.cgi/TWA_at_New_York.html/cid_1180038014_nycTWA_Has_Landed_04-12-08.jpg>, [Fecha de acceso: 2-9-2012].

<<http://www.henry-moore.org/hmf/news/previous-news-items1/foundation-acquires-rare-early-carving>>, [Fecha de acceso: 30-9-2012].

<<http://www.henry-moore.org/pg/exhibitions/archive/2008/henry-moore-ideas-for-sculpture>>, [Fecha de acceso: 12-9-2012].

<<http://www.ianmiddleton-sculpture.com/gallery254135.html>>, [Fecha de acceso: 3-9-2012].

<<http://www.museoreinasofia.es/coleccion/obra/sin-titulo-216>>, [Fecha de acceso: 2-10-2013].

<<http://www.museoreinasofia.es/coleccion/obra/theezakjes-kamer-habitacion-bolsitas>>, [Fecha de acceso: 2-11-2012].

<<http://www.museoreinasofia.es/coleccion/obra/untitled-concrete-landscape-sin-titulo-paisaje-hormigon>>, [Fecha de acceso: 1-10-2012].

<<http://www.periodistadigital.com/guiacultural/ocio-y-cultura/2013/02/05/lo-que-hace-y-lo-que-quiere-decir-la-escultora-cristina-iglesias-reina-sofia.html>>, [Fecha de acceso: 10-2-2013].

<<http://www.proyectos.cchs.csic.es/csd-tcp/es/content/el-csd-tcp/componentes>>, [Fecha de acceso: 5-8-2012].

<http://www.ruhr-uni-bochum.de/kuba/data/ueber_2.htm>, [Fecha de acceso: 12-9-2012].

<<http://www.unaventanadesdemadrid.com/museo-arte-publico.html>>, [Fecha de acceso: 9-9-2012].

<<http://blog.espasso.com/oscar-niemeyer-15-december-1907-5-december-2012/#11>>, [Fecha de acceso: 1-9-2013].

<<http://www.rtphc.csic.es/analitica.htm>>, [Fecha de acceso: 7-8-2012].

<<http://www.kmm.nl/object/KM%20117.265/Jardin-d%25C3%25A9mail?lang=en>>, [Fecha de acceso: 1-3-2013].

<<http://www.musee-lam.fr/wp-content/uploads/2010/09/introparc.jpg>>, [Fecha de acceso: 11-9-2012].

<<http://rudolfdrench.wordpress.com/2011/06/23/the-brutal-city-isolation-within-concrete-architecture/>>, [Fecha de acceso: 6-9-2012].

<<http://artedemadrid.wordpress.com/2011/07/03/la-escultura-de-jose-luis-sanchez-en-madrid/>>, [Fecha de acceso: 17-9-2012].

<<http://librodehorasyhoradelibros.blogspot.com.es/2011/12/los-nombres-y-los-triunfos.html>>, [Fecha de acceso: 2-9-2012].

<<http://pladelafont.blogspot.com.es/2012/06/la-aparicion-del-hombre-en-europa.html>>,
[Fecha de acceso: 17-6-2012].

<<http://blogs-jmaschihuahua.blogspot.com.es/2012/12/el-museo-subacuatico-de-la-isla-mujeres.html>>, [Fecha de acceso: 5-9-2012].

<<http://sumarte.wordpress.com/2013/02/26/video-de-la-inauguracion-de-andreas-ruiz-en-el-cercano-com-ourense/>>, [Fecha de acceso: 12-9-2013].

<<http://vacioesformaformaesvacio.blogspot.com.es/2013/03/graziano-spinosi-escultura.html>>,
[Fecha de acceso: 5-9-2013].

<<http://vickilynnwilson.net/2013-2/>>, [Fecha de acceso: 30-9-2013].

<<http://seordelbiombo.blogspot.com.es/2014/10/el-opus-caementicium-romano.html> [Fecha
de acceso: 29-11-2014].

<<http://www.donsmaps.com/lepenski.html>>, [Fecha de acceso: 19-10-2013].

<<http://www.ugr.es/~agcasco/personal/>>, [Fecha de acceso: 12-9-2012].

GLOSARIO

ACI: American Concrete Institute

AENOR: Asociación Española de Normalización y Certificación

ASTM: American Society for Testing and Materials

ATR-IR: Espectroscopía infrarroja de reflexión total atenuada

BBCC: Bienes Culturales

BOE: Boletín Oficial del Estado

C-H: portlandita

CIE: International Commission on Illumination

CP/MAS: Cross Polarization Magic Angle Spinning

C-S-H: silicatos de calcio hidratados

CSIC: Consejo Superior de Investigaciones Científicas

FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy

HR: humedad relativa

IAPH: Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico

ICCROM: International Centre for the Study of the Preservation and Restoration of Cultural Property

ICOMOS: International Council on Monuments and Sites

ICR-CNR: Istituto Centrale per il Restauro (Italia)

IPCE: Instituto de Patrimonio Cultural de España

ISO: International Organization for Standardization

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

MOE: módulo de Young dinámico por excitación de vibración por impacto

NMR: Resonancia Magnética Nuclear

PEM: Protection et érosion dels monuments

RAS: Espectroscopía de Resonancias Acústicas

RILEM: Reunion Internationale des Laboratoires et Experts des Materiaux, Systemes de Construction et Ouvrages

SEM-EDX: Energy-dispersive X-ray spectroscopy

UNE: Una Norma Española

WTA: Wissenschaftlich-Technische Arbeitsgemeinschaft

